

UNIVERSITE DU QUEBEC

THESE

PRESENTEE A

L'UNIVERSITE DU QUEBEC A TROIS-RIVIERES
COMME EXIGENCE PARTIELLE POUR L'OBTENTION
DE LA MAITRISE ES SCIENCES (PHYSIQUE)

PAR

REJEAN LAUNIER

B.Sp. SCIENCES (PHYSIQUE)

DÉTERMINATION DES COEFFICIENTS DU VIRIEL
DE LA CONSTANTE DIÉLECTRIQUE ET DE LA PRESSION
DES GAZ IMPARFAITS: MÉLANGE N₂O-ARGON

Novembre 1980

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

L'auteur de ce mémoire ou de cette thèse a autorisé l'Université du Québec à Trois-Rivières à diffuser, à des fins non lucratives, une copie de son mémoire ou de sa thèse.

Cette diffusion n'entraîne pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits de propriété intellectuelle, incluant le droit d'auteur, sur ce mémoire ou cette thèse. Notamment, la reproduction ou la publication de la totalité ou d'une partie importante de ce mémoire ou de cette thèse requiert son autorisation.

Résumé:*

Les trois premiers coefficients du viriel de la constante diélectrique ainsi que le deuxième coefficient du viriel de la pression ont été évalués à partir des mesures de la constante diélectrique sur des gaz à différentes pressions et ce à une température constante de 30.1 °C. Ce travail a porté sur le mélange d'un gaz possédant un moment quadrupolaire permanent (l'oxyde nitreux) et d'un gaz non-polaire (l'argon).

La composition de six mélanges dans des proportions différentes nous permet de déterminer le deuxième coefficient du viriel de la constante diélectrique du mélange $B_{\epsilon_{12}}$ qui ne comprend pas d'interaction entre deux moments quadrupolaires. La valeur de $B_{\epsilon_{12}} = 10.48 \text{ cm}^3/\text{mole}$ ainsi trouvée nous a conduit par la suite à la détermination du moment quadrupolaire Θ de N_2O .

On a obtenu comme valeur de Θ , $3.4 \times 10^{-26} \text{ ues-cm}$, c'est-à-dire la même valeur que celle déjà trouvée par Kirouac et Bose à partir du deuxième coefficient du viriel de la constante diélectrique de la molécule quadrupolaire de N_2O . Le fait d'effectuer un mélange avec un gaz non-polaire nous permet de vérifier le modèle développé par Bose et Cole pour les molécules quadrupolaires.

Réjean Launier

Signature du candidat

Date: 20/11/80

Tapauk Bue

Signature du directeur de recherche

Date: 20. 11. 80

Signature du co-auteur (s'il y a lieu)

Date:

Signature du co-directeur (s'il y a lieu)

Date:

Cette thèse est affectueusement dédiée à mon épouse Monique et à mon fils Eric, dont la patience et l'encouragement m'ont permis de persévérer dans l'accomplissement de ce travail.

REMERCIEMENTS

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance envers mon directeur de thèse, Docteur Tapan K. Bose, professeur au département de physique de l'Université du Québec à Trois-Rivières, pour son dévouement et pour la patience qu'il a su démontrer tout au long de ce travail de recherche. Non seulement il a su me prodiguer de judicieux conseils au cours des essais expérimentaux, mais ses suggestions constructives émises à l'examen de la rédaction de cette thèse, ont permis d'en améliorer sensiblement le contenu.

Je veux remercier le personnel de l'atelier de mécanique de l'Université du Québec à Trois-Rivières et en particulier Monsieur Raynald Gauvin pour son aide technique dans la modification de l'appareillage expérimentale.

Mes remerciements s'adressent également au Docteur Jerzy Sochanski du service de l'informatique pour la programmation des calculs sur ordinateur.

Sincères remerciements aussi à Monsieur Serge Kirouac pour sa contribution aux essais expérimentaux lors des premières séries de mesures.

Je signale enfin la collaboration de Madame Rose-Anna Dupont qui a apporté son talent littéraire à la supervision de cet ouvrage pour lui assurer un style correct et clair.

TABLE DES MATIERES

	PAGE
REMERCIEMENTS	iii
RESUME.	iv
TABLE DES MATIERES.	v
LISTE DES FIGURES	ix
LISTE DES TABLEAUX.	xii
INTRODUCTION.	1
CHAPITRE I : THEORIE	6
1.1 Les coefficients du viriel de la constante dié- lectrique	6
1.2 Le premier coefficient A_e	11
1.3 Le deuxième coefficient B	13
1.4 Dérivation de B_{ind}	15
1.5 Dérivation de B_{or}	19
1.5.1 Dérivation de $B_{or}(R)$	20
1.5.2 Dérivation de $B_{or}(\alpha\mu)$	21

	PAGE
1.6 Corrections à ajouter à B_{or}	23
1.6.1 Valeur de $\Delta B_{or}(\alpha\theta)$	23
1.6.2 Valeur de $\Delta B_{or}(\alpha\alpha)$	24
1.6.3 Valeur de $\Delta B_{or}(\kappa)$	24
1.6.4 Valeur de $\Delta B_{or}(\text{anis})$	25
CHAPITRE II : <u>PROCEDURE EXPERIMENTALE</u>	26
2.1 Détermination de A_{ϵ} et de B_p	26
2.2 Détermination du coefficient B_{p12}	29
2.3 Détermination de B_{ϵ} et de C_{ϵ}	30
2.4 Rapport de densité R_d	36
CHAPITRE III : <u>EQUIPEMENT EXPERIMENTAL</u>	41
3.1 Description du montage.	41
3.2 Description des cellules.	43
3.3 Description du pont de capacité à transformateur.	47
3.4 Système de contrôle de température.	54
3.5 Le condensateur standard de référence	55
3.6 Le détecteur précis de pression (D.P.P.).	55
3.7 Calibration du D.P.P.	56
3.8 Le compresseur manuel	57
3.9 Le détecteur de fuite	57
CHAPITRE IV : <u>RESULTATS EXPERIMENTAUX</u>	59
4.1 Calibration du détecteur précis de pression(D.P.P.)	60
4.2 Mesures de A_{ϵ} , de B_p et de B_{p12}	60
4.3 Mesure du rapport de densité R_d	85

	PAGE
4.4 Mesures de B_{ϵ} et de C_{ϵ}	89
4.5 Les interactions entre les molécules 1 et 2	118
CHAPITRE V : <u>DISCUSSION</u>	125
5.1 La partie induite	125
5.2 La partie due à l'orientation	126
5.3 Les termes de correction.	126
5.4 Le moment quadrupolaire θ de N_2O	128
APPENDICE A : <u>DERIVATION DE B_{ind}</u>	136
APPENDICE B : <u>DERIVATION DE $(\vec{\mu}_i + \vec{\mu}_j)^2 - \mu_0^2$</u>	141
APPENDICE C : <u>DERIVATION DE L'ENERGIE $U_{\alpha\mu}$</u>	145
APPENDICE D : <u>DERIVATION DE $B_{or}(\alpha\mu)$</u>	148
D.1 Evaluation de l'intégrale I_1	149
D.2 Evaluation de l'intégrale I_2	150
D.3 Evaluation de l'intégrale I_3	150
D.4 Evaluation de l'équation (D.2).	151
APPENDICE E : <u>DERIVATION DE $B_{or}(R)$</u>	152
APPENDICE F : <u>EVALUATION DE $B_{\epsilon_{12}}$</u>	155
F.1 Calcul des constantes communes aux divers termes de B_{or}	155
F.2 Calcul de $B_{or}(R)$	156
F.3 Calcul de $B_{or}(\alpha\mu)$	156

	PAGE
F.4 Calcul de $\Delta B_{or}(\alpha\theta)$	157
F.5 Calcul de $\Delta B_{or}(\alpha\alpha)$	157
F.6 Calcul de $\Delta B_{or}(\kappa)$	157
F.7 Calcul de $\Delta B_{or}(\text{anis})$	158
APPENDICE G : <u>CALCUL DU MOMENT QUADRUPOLAIRE θ DE N_2O</u> .	159
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	160

LISTE DES FIGURES

FIGURE		PAGE
2.1	Connexions des deux cellules A et B.	30
2.2	Les quatre étapes de la méthode de l'expansion cyclique	33
2.3	Connexions entre les deux cellules et le D.P.P..	37
3.1	Montage servant à l'évaluation des différents coefficients du viriel	42
3.2	Schéma de la cellule, des plaques du conden- sateur et des sorties électriques.	45
3.3	Détails du couvercle de chacune des cellules . .	46
3.4	Circuit simplifié d'un pont de capacité à trans- formateur.	49
3.5	Diagramme schématique du pont de capacité à transformateur	51

FIGURE	PAGE
3.6	Diagramme schématique représentant le fonctionnement du pont de capacité à transformateur. 53
4.1	Graphique de P en fonction de ΔP pour les mélanges à 22% et 46% de N ₂ O 62
4.2	Graphique de P en fonction de ΔP pour les mélanges à 8%, 16%, 33% et 66% de N ₂ O. 64
4.3	$[(\epsilon-1)/(\epsilon+2)]RT/P$ en fonction de P/RT pour le mélange avec 8.43% de N ₂ O. 69
4.4	$[(\epsilon-1)/(\epsilon+2)]RT/P$ en fonction de P/RT pour le mélange avec 15.98% de N ₂ O 72
4.5	$[(\epsilon-1)/(\epsilon+2)]RT/P$ en fonction de P/RT pour le mélange avec 22.25% de N ₂ O 75
4.6	$[(\epsilon-1)/(\epsilon+2)]RT/P$ en fonction de P/RT pour le mélange avec 32.67% de N ₂ O 78
4.7	$[(\epsilon-1)/(\epsilon+2)]RT/P$ en fonction de P/RT pour le mélange avec 45.91% de N ₂ O 80
4.8	$[(\epsilon-1)/(\epsilon+2)]RT/P$ en fonction de P/RT pour le mélange avec 65.75% de N ₂ O 83
4.9	Deuxième coefficient du viriel de la pression B _p en fonction de la fraction molaire (1-x) de l'argon pour les mélanges N ₂ O-Ar à 30.10°C . . .

FIGURE		PAGE
4.10	Courbe de Δf en fonction de f pour le mélange avec 8.43% de N_2O	94
4.11	Courbe de Δf en fonction de f pour le mélange avec 15.98% de N_2O	98
4.12	Courbe de Δf en fonction de f pour le mélange avec 22.25% de N_2O	102
4.13	Courbe de Δf en fonction de f pour le mélange avec 32.67% de N_2O	106
4.14	Courbe de Δf en fonction de f pour le mélange avec 45.91% de N_2O	110
4.15	Courbe de Δf en fonction de f pour le mélange avec 65.75% de N_2O	114
4.16	Le deuxième coefficient du viriel de la constan- te diélectrique B_ϵ en fonction de la fraction molaire de N_2O	120
4.17	Le deuxième coefficient du viriel de la constan- te diélectrique $B_{\epsilon_{12}}$ du mélange N_2O -Ar à $30.10^\circ C$	124
5.1	Les fonctions $H_n(y)$ telles que déterminées par Buckingham et Pople ⁵	130
A.1	Distance intermoléculaire \vec{R}_{ij}	137

LISTE DES TABLEAUX

TABLEAU	PAGE
4.1 Corrections à ajouter aux pressions lues sur le D.P.P. pour les mélanges à 22% et 46% de N_2O . . .	61
4.2 Corrections à ajouter aux pressions lues sur le D.P.P. pour les mélanges à 8%, 16%, 33% et 66% de N_2O	63
4.3 Mesures de pressions et de capacités servant à l'évaluation de A_ϵ et de B_p (x = 0.0843, série A12).	66
4.4 Mesures de pressions et de capacités servant à l'évaluation de A_ϵ et de B_p (x = 0.0843, série A13).	67
4.5 Mesures de pressions et de capacités servant à l'évaluation de A_ϵ et de B_p (x = 0.0843, série A14).	68
4.6 Mesures de pressions et de capacités servant à l'évaluation de A_ϵ et de B_p (x = 0.1598, série A10).	70

TABLEAU	PAGE
4.7 Mesures de pressions et de capacités servant à l'évaluation de A_{ϵ} et de B_p ($x = 0.1598$, série A11)	71
4.8 Mesures de pressions et de capacités servant à l'évaluation de A_{ϵ} et de B_p ($x = 0.2225$, série A1)	73
4.9 Mesures de pressions et de capacités servant à l'évaluation de A_{ϵ} et de B_p ($x = 0.2225$, série A2)	74
4.10 Mesures de pressions et de capacités servant à l'évaluation de A_{ϵ} et de B_p ($x = 0.3267$, série A8)	76
4.11 Mesures de pressions et de capacités servant à l'évaluation de A_{ϵ} et de B_p ($x = 0.3267$, série A9)	77
4.12 Mesures de pressions et de capacités servant à l'évaluation de A_{ϵ} et de B_p ($x = 0.4591$, série A3)	79
4.13 Mesures de pressions et de capacités servant à l'évaluation de A_{ϵ} et de B_p ($x = 0.6575$, série A6)	81

TABLEAU	PAGE
4.14 Mesures de pressions et de capacités servant à l'évaluation de A_ϵ et de B_p ($x = 0.6575$, série A7)	82
4.15 Les paramètres du polynôme $y = A + Bx$ déterminés par la méthode des moindres carrés, servant à l'évaluation de A_ϵ et de B_p pour les différents mélanges	84
4.16 Deuxième coefficient du viriel de la pression pour différents mélanges de N_2O -Ar	86
4.17 Les paramètres du potentiel et les coefficients du viriel de la pression de N_2O , de l'argon et du mélange N_2O -Ar à une température de $30.10^\circ C$	88
4.18 Les valeurs de capacité lues sur les cellules aux différentes étapes de la méthode de l'expansion cyclique ($x = 0.0843$, cellule A)	91
4.19 Les valeurs de capacité lues sur les cellules aux différentes étapes de la méthode de l'expansion cyclique ($x = 0.0843$, cellule B)	92
4.20 Les valeurs des coordonnées utilisées pour déterminer les paramètres du polynôme $y = Ax^2 + Bx^3$	93

TABLEAU	PAGE
4.21 Les valeurs de capacité lues sur les cellules aux différentes étapes de la méthode de l'expansion cyclique ($x = 0.1598$, cellule A)	95
4.22 Les valeurs de capacité lues sur les cellules aux différentes étapes de la méthode de l'expansion cyclique ($x = 0.1598$, cellule B)	96
4.23 Les valeurs des coordonnées utilisées pour déterminer les paramètres du polynôme $y = Ax^2 + Bx^3$.	97
4.24 Les valeurs de capacité lues sur les cellules aux différentes étapes de la méthode de l'expansion cyclique ($x = 0.2225$, cellule A)	99
4.25 Les valeurs de capacité lues sur les cellules aux différentes étapes de la méthode de l'expansion cyclique ($x = 0.2225$, cellule B)	100
4.26 Les valeurs des coordonnées utilisées pour déterminer les paramètres du polynôme $y = Ax^2 + Bx^3$.	101
4.27 Les valeurs de capacité lues sur les cellules aux différentes étapes de la méthode de l'expansion cyclique ($x = 0.3267$, cellule A)	103
4.28 Les valeurs de capacité lues sur les cellules aux différentes étapes de la méthode de l'expansion cyclique ($x = 0.3267$, cellule B)	104

TABLEAU	PAGE
4.29 Les valeurs des coordonnées utilisées pour déterminer les paramètres du polynôme $y = Ax^2 + Bx^3$.	105
4.30 Les valeurs de capacité lues sur les cellules aux différentes étapes de la méthode de l'expansion cyclique ($x = 0.4591$, cellule A)	107
4.31 Les valeurs de capacité lues sur les cellules aux différentes étapes de la méthode de l'expansion cyclique ($x = 0.4591$, cellule B)	108
4.32 Les valeurs des coordonnées utilisées pour déterminer les paramètres du polynôme $y = Ax^2 + Bx^3$.	109
4.33 Les valeurs de capacité lues sur les cellules aux différentes étapes de la méthode de l'expansion cyclique ($x = 0.6575$, cellule A)	111
4.34 Les valeurs de capacité lues sur les cellules aux différentes étapes de la méthode de l'expansion cyclique ($x = 0.6575$, cellule B)	112
4.35 Les valeurs des coordonnées utilisées pour déterminer les paramètres du polynôme $y = Ax^2 + Bx^3$.	113
4.36 Les paramètres du polynôme $y = Ax^2 + Bx^3$ déterminés par la méthode des moindres carrés, servant à l'évaluation de B_ϵ et de C_ϵ pour les différents mélanges	116

TABLEAU	PAGE
4.37 Les coefficients du viriel de la constante dié- lectrique pour les différents mélanges N_2O -Ar à 30.10 °C	117
4.38 Détermination de $B_{\epsilon_{12}}$: valeurs utilisées pour calculer les paramètres du polynôme $y = A+Bx+Cx^2$	121
5.1 Les différents paramètres nécessaires pour le calcul du moment quadrupolaire θ de N_2O	129
5.2 Les termes qui composent B_{or} et le résultat expérimental $B_{\epsilon_{12}}$	131
5.3 Comparaison des diverses valeurs du moment qua- drupolaire de N_2O déterminées par différentes méthodes	133

INTRODUCTION

La mesure de la constante diélectrique statique d'un gaz, nous permet d'approfondir davantage l'étude des interactions moléculaires. L'équation de base qui relie la constante diélectrique statique ϵ avec la polarisabilité α , est donnée par la relation de Clausius¹ - Mossotti²

$$C-M = \left(\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \right) \frac{1}{d} = \frac{4}{3} \pi N \alpha \quad (1)$$

où d représente la densité molaire et N le nombre d'Avogadro. Cette relation qui ne tient pas compte des interactions intermoléculaires, n'est plus valable lorsque la densité est élevée. On tiendra compte de ces interactions en développant la fonction C-M en une série de puissance de la densité molaire comme suit:

$$\left(\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \right) \frac{1}{d} = A_{\epsilon} + B_{\epsilon} d + C_{\epsilon} d^2 + \dots \quad (2)$$

où les paramètres A_{ϵ} , B_{ϵ} et C_{ϵ} représentent respectivement le premier, deuxième et troisième coefficient du viriel de la constante diélectrique. Dans le cas d'un mélange de plusieurs gaz, les différents coefficients du viriel de la constante diélectrique du mélange peuvent être exprimés à partir des coefficients du viriel des gaz utilisés en fonction des fractions molaires x de chacun des gaz de la façon suivante³:

$$A_{\epsilon} = \sum_{i=1}^n x_i A_{\epsilon_i} \quad (3)$$

$$B_{\epsilon} = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j B_{\epsilon_{ij}} \quad (4)$$

$$C_{\epsilon} = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n x_i x_j x_k C_{\epsilon_{ijk}} \quad (5)$$

Pour tenir compte des interactions intermoléculaires, on peut développer l'équation des gaz parfaits en série de puissance de la densité molaire, pour obtenir

$$\frac{P}{RT} = d + B_p d^2 + C_p d^3 + \dots \quad (6)$$

où B_p et C_p sont le deuxième et le troisième coefficient du viriel de la pression. Lorsqu'on forme un mélange de n gaz, ces coefficients suivent les règles suivantes³:

$$B_p = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j B_{p_{ij}} \quad (7)$$

$$C_p = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n x_i x_j x_k C_{p_{ijk}} \quad (8)$$

Notre but principal ici est d'évaluer, à l'aide des coefficients du viriel de la constante diélectrique et de la pression, le moment quadrupolaire permanent d'un gaz faiblement polaire, l'oxyde nitreux (N_2O). En effet, la molécule de l'oxyde nitreux possède en plus du moment quadrupolaire, un moment dipolaire permanent μ_0 relativement petit mais non négligeable. Ces moments provoquent plusieurs sortes d'interactions entre les molécules de ce gaz. Or il se trouve que la plus importante,

l'interaction quadrupôle-quadrupôle, se veut aussi la plus complexe à étudier. Par contre il existe un moyen très simple de l'éviter. Il s'agit tout simplement de mélanger un gaz non-polaire, l'argon (Ar) par exemple, avec l'oxyde nitreux. On élimine par le fait même toute interaction quadrupôle-quadrupôle, la molécule de N_2O étant la seule à posséder un moment quadrupolaire permanent.

Etant en présence ici d'un mélange de deux gaz, on peut exprimer d'une façon plus simple les équations représentant les différents coefficients du viriel. Pour ce faire on a qu'à poser $n=2$ et représenter par x la fraction molaire de N_2O , celle de l'argon devenant par ce fait $(1-x)$.

Si on applique ceci à l'équation (3) représentant le premier coefficient du viriel de la constante diélectrique du mélange, on obtiendra

$$A_{\epsilon} = \sum_{i=1}^n x_i A_{\epsilon_i} = A_{\epsilon_1} (1-x) + A_{\epsilon_2} (x) \quad (9)$$

où A_{ϵ_1} représente le premier coefficient du viriel de la constante diélectrique de l'argon pur et A_{ϵ_2} celui de N_2O pur.

Pour ce qui est du deuxième coefficient du viriel de la constante diélectrique du mélange binaire, on devra transformer légèrement l'équation (4) de la façon suivante:

$$B_{\epsilon} = \sum_{i=1}^2 \sum_{j=i}^2 x_i x_j B_{\epsilon_{ij}}$$

pour tenir compte du fait que la molécule d'argon ne crée aucune interaction due à l'orientation sur la molécule de N_2O . On obtiendra finalement

$$B_{\epsilon} = B_{\epsilon_{11}}(1-x)^2 + B_{\epsilon_{12}}x(1-x) + B_{\epsilon_{22}}x^2 \quad (10)$$

où $B_{\epsilon_{11}}$ représente le deuxième coefficient du viriel de la constante diélectrique de l'argon pur, $B_{\epsilon_{22}}$ celui de N_2O pur et $B_{\epsilon_{12}}$ représente le coefficient du viriel de la constante diélectrique de l'interaction d'une molécule de N_2O avec une molécule d'argon.

Même si on n'utilise pas le troisième coefficient du viriel de la constante diélectrique dans l'évaluation du moment quadrupolaire permanent de N_2O , on en profitera pour en donner une évaluation bien que notre densité soit un peu faible pour le mettre en évidence.

Pour ce qui est du deuxième coefficient du viriel de la pression du mélange, les interactions étant de type radial, on pourra écrire

$$B_p = \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 x_i x_j B_{p_{ij}}$$

sous la forme

$$B_p = B_{p_{11}}(1-x)^2 + 2B_{p_{12}}x(1-x) + B_{p_{22}}x^2 \quad (11)$$

Les valeurs théoriques de $B_{p_{11}}$ et de $B_{p_{12}}$ sont calculées avec la méthode de Spurling et Mason⁴ comme suit:

$$B_{p_{ij}} = (2/3)\pi N R_0^3 y^{-2} [H_{12}(y) - \frac{1}{2}H_6(y)] \quad (12)$$

où

$$y = 2(\epsilon_0/kT)^{\frac{1}{2}}$$

$$R_0 = \frac{R_i R_j}{2}$$

$$\epsilon_0 = (\epsilon_i \epsilon_j)^{\frac{1}{2}}$$

Les termes $H_{12}(y)$ et $H_6(y)$ définis par

$$H_n(y) = \frac{1}{2} R_0^{n-3} y^4 \int_0^\infty R^{-n} \exp(-U_{ij}/kT) R^2 dR$$

sont des fonctions classifiées par Buckingham et Pople⁵. La valeur de $B_{p_{22}}$ dans le cas de N_2O a été calculée par Kirouac et Bose⁶ à l'aide de la théorie de Spurling et Mason⁴ en tenant compte de plusieurs termes de correction sur les différentes interactions que l'on retrouve dans le cas de N_2O .

CHAPITRE I

THEORIE

Dans ce premier chapitre, nous expliciterons la relation qui nous permettra de déterminer le deuxième coefficient du viriel de la constante diélectrique nécessaire pour l'évaluation du moment quadrupolaire permanent de N_2O . On devra tenir compte du fait que l'on est en présence d'un mélange de deux gaz différents, l'un polaire et l'autre non-polaire. Nous évaluerons donc le deuxième coefficient du viriel de l'équation de Clausius-Mossotti en tenant compte des diverses interactions qui existent entre deux molécules différentes et ce à partir de la constante diélectrique.

1.1 LES COEFFICIENTS DU VIRIEL DE LA CONSTANTE DIELECTRIQUE

Considérons un diélectrique placé entre les armatures d'un condensateur, le déplacement \vec{D} de Maxwell défini par

$$\vec{D} = \vec{E} + 4\pi\vec{P}$$

où $\vec{D} = \epsilon\vec{E}$ nous permet d'évaluer la polarisation \vec{P} de la molécule diélectrique. En effet

$$\epsilon\vec{E} = \vec{E} + 4\pi\vec{P}$$

nous donne

$$\vec{P} = \frac{(\epsilon-1)\vec{E}}{4\pi} \quad (1.1)$$

où \vec{E} est le champ électrique moyen à l'intérieur du diélectrique et ϵ la constante diélectrique du milieu. Ce champ macroscopique vaut, dans le cas d'un échantillon sphérique

$$\vec{E} = \frac{3}{\epsilon+2} \vec{E}_0 \quad (1.2)$$

Donc le vecteur polarisation du diélectrique devient

$$\vec{P} = \frac{3}{4\pi} \left(\frac{\epsilon-1}{\epsilon+2} \right) \vec{E}_0 \quad (1.3)$$

Considérons deux groupes de N molécules dans un volume molaire V_m et situés dans un champ externe \vec{E}_0 , N étant le nombre d'Avogadro. Le premier groupe est constitué de molécules non-polaires et l'on distinguera les molécules de ce groupe par la lettre "i". Quant au deuxième groupe, il est constitué de molécules polaires, lesquelles seront représentées par la lettre "j".

Si on multiplie l'équation (1.3) par V_m on obtient par définition le moment dipolaire macroscopique⁷ $\vec{M}(\vec{E}_0)$ tel que

$$\vec{M}(\vec{E}_0) = \vec{P}V_m = \left(\frac{\epsilon-1}{\epsilon+2} \right) V_m \frac{3\vec{E}_0}{4\pi}$$

où le terme $\left(\frac{\epsilon-1}{\epsilon+2} \right) V_m$ représente la fonction de Clausius-Mossotti^{1,2}. Pour une substance isotropique, le moment dipolaire total moyen $\vec{M}(\vec{E}_0)$ est parallèle à \vec{E}_0 et la fonction de Clausius-Mossotti s'écrit⁸:

$$\left(\frac{\epsilon-1}{\epsilon+2} \right) V_m = \frac{4\pi}{3} \lim_{E_0 \rightarrow 0} \left[\frac{\vec{M}(\vec{E}_0)}{E_0} \right] = \frac{4\pi}{3} \left[\frac{\partial \vec{M}(\vec{E}_0)}{\partial E_0} \right]_{E_0=0}$$

En représentant la moyenne statistique lorsque $E_0=0$ par le signe $\langle \rangle$ on obtiendra

$$\left(\frac{\epsilon-1}{\epsilon+2} \right) V_m = \frac{4\pi}{3} \langle \frac{\partial M(\vec{E}_0)}{\partial E_0} \rangle \quad (1.4)$$

Or en mécanique statistique la moyenne du moment dipolaire macroscopique est exprimée sous la forme

$$\overline{M}(\vec{E}_0) = \frac{\int [\vec{M}(\tau, \vec{E}_0) \cdot \hat{e}] \exp\{-[U - \vec{M}(\tau, \vec{E}_0) \cdot \vec{E}_0]/kT\} d\tau}{\int \exp\{-[U - \vec{M}(\tau, \vec{E}_0) \cdot \vec{E}_0]/kT\} d\tau} \quad (1.5)$$

où $\vec{M}(\tau, \vec{E}_0)$ est le moment dipolaire instantané de l'échantillon inclus dans les coordonnées moléculaires τ . L'intégrale sur $d\tau$ est effectuée selon toutes les orientations (translation et rotation) des molécules. "U" est l'énergie potentielle des forces inter-moléculaires et \hat{e} est un vecteur unitaire dans la direction de \vec{E}_0 .

La dérivée partielle du moment dipolaire macroscopique par rapport à E_0 lorsque $E_0=0$ nous donne

$$\begin{aligned} \langle \frac{\partial M(\vec{E}_0)}{\partial E_0} \rangle &= \frac{\int \left(\frac{\partial \vec{M}}{\partial E_0} \cdot \hat{e} \right)_{E_0=0} \exp(-U/kT) d\tau}{\int \exp(-U/kT) d\tau} \\ &+ \frac{1}{kT} \frac{\int (\vec{M} \cdot \hat{e})^2 \exp(-U/kT) d\tau}{\int \exp(-U/kT) d\tau} \\ &- \frac{1}{kT} \left[\frac{\int (\vec{M} \cdot \hat{e}) \exp(-U/kT) d\tau}{\int \exp(-U/kT) d\tau} \right]^2 \\ \langle \frac{\partial M(\vec{E}_0)}{\partial E_0} \rangle &= \langle \frac{\partial \vec{M}}{\partial E_0} \cdot \hat{e} \rangle + \frac{1}{kT} \langle (\vec{M} \cdot \hat{e})^2 \rangle - \frac{1}{kT} \langle (\vec{M} \cdot \hat{e}) \rangle^2 \end{aligned}$$

Si l'on fait la moyenne sur toute les orientations et que le vecteur unitaire \hat{e} est choisi dans la direction du champ E_0 , on aura

$$\vec{M} \cdot \hat{e} = M \cos \theta$$

Ce qui nous donnera

$$\langle (\vec{M} \cdot \hat{e}) \rangle^2 = \langle M \rangle^2 \langle \cos \theta \rangle^2$$

et

$$\langle (\vec{M} \cdot \hat{e})^2 \rangle = \langle M^2 \rangle \langle \cos^2 \theta \rangle$$

Comme la moyenne statistique de $\cos \theta$ est zéro et celle de $\cos^2 \theta$ est

$$\langle \cos^2 \theta \rangle = \frac{\int_0^{2\pi} \int_0^\pi \cos^2 \theta \sin \theta \, d\theta \, d\phi}{\int_0^{2\pi} \int_0^\pi \sin \theta \, d\theta \, d\phi} = 1/3$$

On a donc

$$\left\langle \frac{\partial M(\vec{E}_0)}{\partial E_0} \right\rangle = \left\langle \frac{\partial \vec{M}}{\partial E_0} \cdot \hat{e} \right\rangle + \frac{1}{3kT} \langle M^2 \rangle$$

et remplaçant dans l'équation (1.4) on obtient

$$\left(\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \right) V_m = \frac{4\pi}{3} \left\{ \left\langle \frac{\partial \vec{M}}{\partial E_0} \cdot \hat{e} \right\rangle + \frac{1}{3kT} \langle M^2 \rangle \right\} \quad (1.6)$$

On remarque dans cette dernière équation que le terme de droite se divise en deux parties. La première partie représente l'effet du champ externe qui déforme (polarisation) les molécules. La deuxième partie tient compte de l'effet statistique des dipôles permanents et induits qui tendent à s'aligner dans la direction du champ externe en recherchant la position d'énergie la plus basse.

On peut représenter le moment total \vec{M} comme la somme des moments individuels de chaque molécule

$$\vec{M} = \sum_{l=1}^N (\vec{\mu}_{il} + \vec{\mu}_{jl}) \quad (1.7)$$

où μ_{i1} représente les moments dipolaires des différentes molécules d'argon induits par le champ externe et les moments multipolaires de N_2O ; μ_{j1} représente les moments dipolaires et induits des différentes molécules de N_2O . Si on suppose que toutes les molécules d'une même sorte sont identiques, on simplifiera par

$$\vec{M} = N(\vec{\mu}_i + \vec{\mu}_j)$$

et

$$M^2 = N(\vec{\mu}_i + \vec{\mu}_j) \left\{ \sum_{l=1}^N (\vec{\mu}_{il} + \vec{\mu}_{jl}) \right\}$$

L'équation (1.6) deviendra

$$\left(\frac{\epsilon-1}{\epsilon+2} \right) V_m = \frac{4\pi N}{3} \left\{ \left\langle \frac{\partial(\vec{\mu}_i + \vec{\mu}_j)}{\partial E_0} \cdot \hat{e} \right\rangle + \frac{1}{3kT} \left\langle (\vec{\mu}_i + \vec{\mu}_j) \left[\sum_{l=1}^N (\vec{\mu}_{il} + \vec{\mu}_{jl}) \right] \right\rangle \right\} \quad (1.8)$$

Or la fonction de Clausius-Mossotti exprimée en série de puissance inverse du volume molaire V_m est donnée par

$$\left(\frac{\epsilon-1}{\epsilon+2} \right) V_m = A_\epsilon + \frac{B_\epsilon}{V_m} + \frac{C_\epsilon}{V_m^2} + \dots \quad (1.9)$$

où les paramètres A_ϵ , B_ϵ , C_ϵ , ... représente les différents coefficients du viriel de la constante diélectrique. Le premier coefficient A_ϵ , tient compte de l'interaction d'une molécule avec le champ externe. Le deuxième coefficient B_ϵ , représente l'interaction qui existe entre deux molécules et le troisième coefficient C_ϵ , représente l'interaction entre trois molécules.

1.2 LE PREMIER COEFFICIENT A_ϵ

Si l'on fait tendre le volume molaire vers l'infini dans la fonction de Clausius-Mossotti et que l'on passe à la limite, l'équation (1.9) devient

$$A_\epsilon = \left(\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \right) V_m$$

Comme on étudie qu'une seule molécule à la fois, on pose

$$M^2 = N \left\{ \vec{\mu}_{i1} \sum_{l=1}^1 \vec{\mu}_{il} + \vec{\mu}_{j1} \sum_{l=1}^1 \vec{\mu}_{jl} \right\} = N (\vec{\mu}_i \vec{\mu}_i + \vec{\mu}_j \vec{\mu}_j)$$

dans l'équation (1.8) et on obtient

$$A_\epsilon = \frac{4\pi N}{3} \left\{ \left\langle \frac{\partial (\vec{\mu}_i + \vec{\mu}_j)}{\partial E_0} \cdot \hat{e} \right\rangle + \frac{1}{3kT} \langle \mu_i^2 + \mu_j^2 \rangle \right\}$$

Or, comme cette équation tient quand même compte de deux molécules différentes à la fois, une séparation s'impose. On écrira donc cette équation sous la forme

$$\begin{aligned} A_\epsilon &= \frac{4\pi N}{3} \left\{ \left\langle \frac{\partial \vec{\mu}_i}{\partial E} \cdot \hat{e} \right\rangle + \frac{1}{3kT} \langle \mu_i^2 \rangle \right\} \\ &+ \frac{4\pi N}{3} \left\{ \left\langle \frac{\partial \vec{\mu}_j}{\partial E_0} \cdot \hat{e} \right\rangle + \frac{1}{3kT} \langle \mu_j^2 \rangle \right\} \end{aligned} \quad (1.10)$$

Cette équation constituée de deux parties représente l'interaction de deux molécules différentes, prises une à la fois, avec le champ externe. Donc cette équation peut être écrite comme étant la somme de deux coefficients différents

$$A_\epsilon = A_{\epsilon_i} + A_{\epsilon_j}$$

La première partie de l'équation (1.10) représentée par A_{ϵ_i} tient compte de l'interaction entre la molécule non-polaire et le champ externe. Cette molécule ne possédant pas de moment dipolaire permanent $\vec{\mu}_{0_i}=0$, son moment dipolaire total sera

$$\vec{\mu}_i = \alpha_i \vec{E}_0$$

La solution de la première partie de l'équation (1.10) pour $E_0=0$, nous donne

$$A_{\epsilon_i} = \frac{4\pi N}{3} \alpha_i \quad (1.11)$$

La deuxième partie représentée par A_{ϵ_j} tient compte de l'interaction entre la molécule polaire et le champ externe. Cette molécule possède un moment dipolaire permanent $\vec{\mu}_{0_j}=\vec{\mu}_0$, ce qui donne comme moment dipolaire total

$$\vec{\mu}_j = \vec{\mu}_0 + \alpha_j \vec{E}_0$$

On aura ainsi

$$A_{\epsilon_j} = \frac{4\pi N}{3} \left(\alpha_j + \frac{\mu_0^2}{3kT} \right) \quad (1.12)$$

Dans le cas où on est en présence de N molécules dans chacun des groupes i et j définis auparavant, le premier coefficient du viriel diélectrique de l'ensemble, sera représenté par

$$A_{\epsilon} = 4\pi N/3 (\alpha_i + \alpha_j + \mu_0^2/3kT)$$

Dans le cas d'un mélange de deux gaz dans des proportions différentes, on utilisera l'équation (9) développée dans l'introduction.

1.3 LE DEUXIEME COEFFICIENT B_ϵ

On peut trouver la valeur du deuxième coefficient du viriel de la constante diélectrique par le même artifice, c'est-à-dire en prenant la limite $V_m \rightarrow \infty$ mais sur l'équation

$$\left[\left(\frac{\epsilon-1}{\epsilon+2} \right) V_m - A_{\epsilon_i} - A_{\epsilon_j} \right] V_m = B_\epsilon + \frac{C_\epsilon}{V_m} + \dots$$

Ce qui nous donne

$$\begin{aligned} B_\epsilon &= \lim_{V_m \rightarrow \infty} \left\{ V_m \left[\left(\frac{\epsilon-1}{\epsilon+2} \right) V_m - A_{\epsilon_i} - A_{\epsilon_j} \right] \right\} \\ &= \lim_{V_m \rightarrow \infty} \frac{4\pi N V_m}{3} \left\{ \left[\left\langle \frac{\partial(\vec{\mu}_i + \vec{\mu}_j)}{\partial E_0} \cdot \hat{e} \right\rangle - \alpha_i - \alpha_j \right] \right\} \\ &= \frac{1}{3kT} \left[\langle (\vec{\mu}_{i1} + \vec{\mu}_{j1}) \sum_{l=1}^N (\vec{\mu}_{il} + \vec{\mu}_{jl}) \rangle - \mu_0^2 \right] \quad (1.13) \end{aligned}$$

Dans le cas où le volume molaire est assez grand, la probabilité qu'une molécule j dans un élément de volume $d\tau$ soit dans le voisinage de la molécule de référence i est

$$(\Omega V_m)^{-1} \exp(-U_{ij}/kT) d\tau$$

où U_{ij} est le potentiel intermoléculaire et Ω l'intégrale sur toutes les coordonnées angulaires de telle sorte que $\Omega V_m = \int d\tau$.

Comme B_ϵ tient compte de l'interaction entre deux molécules, on pose

$$\begin{aligned} M^2 &= N \left\{ (\vec{\mu}_{i1} + \vec{\mu}_{j1}) \sum_{l=1}^1 (\vec{\mu}_{il} + \vec{\mu}_{jl}) \right\} \\ &= N (\vec{\mu}_{i1} \vec{\mu}_{i1} + \vec{\mu}_{i1} \vec{\mu}_{j1} + \vec{\mu}_{j1} \vec{\mu}_{i1} + \vec{\mu}_{j1} \vec{\mu}_{j1}) \end{aligned}$$

enlevant les indices "1" on a

$$M^2 = N\{\vec{\mu}_i(\vec{\mu}_i + \vec{\mu}_j) + \vec{\mu}_j(\vec{\mu}_j + \vec{\mu}_i)\}$$

Le premier terme représente l'interaction qu'exerce la molécule j sur la molécule i et inversement pour le deuxième terme. La probabilité totale d'avoir une interaction entre la molécule i et une des N molécules j et entre la molécule j et une des N molécules i sera

$$B_e = \frac{4\pi N^2}{3\Omega} \int \left\{ \left\langle \frac{\partial(\vec{\mu}_i + \vec{\mu}_j)}{\partial E_0} \cdot \hat{e} \right\rangle - \alpha_i - \alpha_j \right\} + \frac{1}{3kT} [(\vec{\mu}_i + \vec{\mu}_j)^2 - \mu_0^2] \exp(-U_{ij}/kT) d\tau \quad (1.14)$$

On peut analyser cette équation en la scindant en deux parties. La première partie appelée B_{ind} et représentée par

$$B_{ind} = \frac{4\pi N^2}{9\Omega kT} \int \left\{ \left\langle \frac{\partial(\vec{\mu}_i + \vec{\mu}_j)}{\partial E_0} \cdot \hat{e} \right\rangle - \alpha_i - \alpha_j \right\} \exp(-U_{ij}/kT) d\tau \quad (1.15)$$

tient compte de l'interaction qui existe entre les moments dipolaires d'une paire de molécules induites par le champ externe E_0 . Quand à la deuxième partie appelée B_{or} , elle existe seulement si au moins une des deux molécules possède un moment dipolaire permanent. En effet, dans une paire de molécules, les moments multipolaires permanents de l'une peuvent induire des moments dipolaires dans l'autre. L'orientation de ces moments dipolaires dans le champ externe provoque des interactions représentées par

$$B_{or} = \frac{4\pi N^2}{3\Omega} \int \{(\vec{\mu}_i + \vec{\mu}_j)^2 - \mu_0^2\} \exp(-U_{ij}/kT) d\tau \quad (1.16)$$

L'équation((1.14) s'exprime alors par

$$B_e = B_{ind} + B_{or} \quad (1.17)$$

La dérivation d'expression pour C_ϵ et les termes d'ordre supérieur, suit le même cheminement et conduit à des expressions comprenant un moment dipolaire, la polarisabilité et un potentiel intermoléculaire pour trois molécules ou plus.

1.4 DERIVATION DE B_{ind} ⁸

La dérivée partielle $\{\partial(\vec{\mu}_i + \vec{\mu}_j)/\partial E_0\}$.ê de l'équation (1.15) doit être calculée en tenant compte du champ externe lui-même, mais aussi en tenant compte du champ du moment dipolaire induit par le champ externe sur chacune des molécules. Pour ce faire on travaillera avec le modèle du dipôle ponctuel. On supposera donc que l'énergie d'interaction dépend de la distance centre-à-centre des molécules. Comme les champs issus des moments dipolaires et quadrupolaires permanents sont indépendants du champ externe, on n'en tiendra pas compte dans le cas du B_{ind} . Dans ce cas, les moments dipolaires $\vec{\mu}_i$ et $\vec{\mu}_j$ des deux molécules formant la paire peuvent être représentés par:

$$\vec{\mu}_i = \alpha_i (\vec{E}_0 + \vec{E}_{\mu_j}) \quad (1.18)$$

$$\vec{\mu}_j = \alpha_j (\vec{E}_0 + \vec{E}_{\mu_i}) \quad (1.19)$$

où α représente la polarisabilité moléculaire isotrope d'une molécule, E_0 est le champ externe, E_{μ_i} est le champ agissant au centre de la molécule j dû au moment dipolaire induit de la molécule i et E_{μ_j} est le champ agissant au centre de la molécule i dû au moment dipolaire induit de la molécule j .

Supposons que l'on place le centre de chacune des molécules sur l'axe z d'un système d'axes cartésiens et que l'on utilise le potentiel dipolaire traité dans l'appendice A, on trouvera comme moment dipolaire

$$\vec{\mu}_i = \left(\frac{\alpha_i E_{0x}}{1 + \alpha_j / R_{ij}^3}, \frac{\alpha_i E_{0y}}{1 + \alpha_j / R_{ij}^3}, \frac{\alpha_i E_{0z}}{1 - 2\alpha_j / R_{ij}^3} \right) \quad (1.20)$$

avec une expression similaire pour $\vec{\mu}_j$.

En dérivant ces moments dipolaires et en effectuant la moyenne statistique on a trouvé dans l'appendice A l'expression

$$\begin{aligned} \left\langle \frac{\partial(\vec{\mu}_i + \vec{\mu}_j)}{\partial E_0} \cdot \hat{e} \right\rangle - \alpha_{0i} - \alpha_{0j} &= (\alpha_i - \alpha_{0i}) + (\alpha_j - \alpha_{0j}) \\ &+ \frac{2\alpha_i \alpha_j^2}{(R_{ij}^3 + \alpha_j)(R_{ij}^3 - 2\alpha_j)} + \frac{2\alpha_j \alpha_i^2}{(R_{ij}^3 + \alpha_i)(R_{ij}^3 - 2\alpha_i)} \end{aligned} \quad (1.21)$$

La singularité $R_{ij}^3 = 2\alpha$ n'apparaît ici que parce que l'on a considéré la molécule comme un dipôle ponctuel et qu'en réalité à une telle distance on est situé dans la région répulsive. Pour éviter les trop grandes variations de la polarisabilité près de la molécule, on choisira une grande distance R_{ij} de telle sorte que α devient négligeable devant R_{ij}^3 et le dénominateur devient R_{ij}^6 . De plus, étant donné qu'on ne connaît pas très bien la variation de α en fonction de R_{ij} , on est très près de la réalité en supposant $\alpha \approx \alpha_0$. On aura donc

$$\left\langle \frac{\partial(\vec{\mu}_i + \vec{\mu}_j)}{\partial E_0} \cdot \hat{e} \right\rangle - \alpha_i - \alpha_j = 2\alpha_i \alpha_j (\alpha_i + \alpha_j) / R_{ij}^6 \quad (1.22)$$

Si on porte cette équation dans l'équation (1.15) et que l'on remplace dr par $4\pi R_{ij} dR_{ij}^2 d\Omega$ on obtiendra

$$B_{ind} = \frac{2}{3} (4\pi N)^2 \alpha_i \alpha_j (\alpha_i + \alpha_j) \int R_{ij}^{-6} \exp(-U_{ij}/kT) R_{ij}^2 dR_{ij} \quad (1.23)$$

Cette expression permettant d'utiliser toute forme de potentiel pour une paire de molécules, on peut choisir le potentiel d'interaction sphérique 6-12 de Lennard Jones. Ce potentiel est défini par l'expression analytique suivante:

$$U_{ij} = U_0 = 4\epsilon_0 \left\{ \left(\frac{R_0}{R_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{R_0}{R_{ij}} \right)^6 \right\} \quad (1.24)$$

où ϵ_0 a les dimensions de l'énergie et représente la profondeur du puits de potentiel alors que R_0 a les dimensions de la longueur et représente le diamètre moléculaire. C'est ainsi que le terme en puissance de 12 représente la partie où les forces sont répulsives et le terme en puissance de 6 la partie où les forces sont attractives. L'intégrale peut être calculée par

$$\int_0^\infty R_{ij}^{-n} \exp(-U_0/kT) R_{ij}^2 dR_{ij} = \frac{1}{12} R_0^{3-n} y^{-4} H_n(y) \quad (1.25)$$

où $y^2 = 4\epsilon_0/kT$ et

$$H_n(y) = y^{\frac{27-n}{6}} \sum_{P=0}^{\infty} \Gamma\left(\frac{6P+N-3}{12}\right) \frac{y^P}{P!}$$

est une fonction qui a été classifiée par Buckingham et Pople⁵ pour plusieurs valeurs de n et de y . Donc

$$\int R_{ij}^{-6} \exp(-U_{ij}/kT) R_{ij}^2 dR_{ij} = \frac{1}{12} R_0^{-3} y^{-4} H_6(y)$$

et l'équation (1.23) prend la forme

$$B_{ind} = \frac{8\pi^2 N^2}{9R_0^3} \alpha_i \alpha_j (\alpha_i + \alpha_j) y^{-4} H_6(y) \quad (1.26)$$

A remarquer cependant que cette théorie en ce qui concerne le B_{ind} tel que présentée à l'équation (1.26) accuse trop souvent de graves lacunes. En effet, on obtient pour plusieurs gaz, des valeurs beaucoup trop grandes par rapport à ce que l'on observe expérimentalement. On observe même, dans le cas des gaz légers comme $He^{10,11,12}$ et Ne , une valeur expérimentale négative, ce qui est impossible du point de vue classique étant donné que tous les paramètres de l'équation (1.26) sont positifs.

Plusieurs chercheurs ont tenté en vain de corriger cette situation en développant des théories quantiques sur la variation de la polarisabilité moléculaire causée par les interactions de courte et de longue portée. C'est ainsi que Jansen et Mazur¹³ suivis de Fortune et Certain¹⁴ ont constaté qu'en incluant l'effet quantique de longue portée dans la théorie classique déjà établie, ils ne faisaient qu'augmenter davantage la polarisabilité moléculaire. Par contre, on a obtenu de meilleurs résultats en tenant compte de l'effet des interactions de courte portée sur la polarisabilité. Boer et al¹⁵ ont obtenu une certaine diminution de la polarisabilité tandis que DuPré et McTague¹⁶ étaient les premiers à obtenir une valeur négative pour B_{ind} . O'Brien et al¹⁷ ont réussi, en se basant sur la technique des perturbations de Hartree-Fock, à obtenir une valeur négative pour B_{ind} dans le cas de l'hélium, mais ce sont Heller et al¹⁸, à partir de l'approximation d'un gaz d'électrons, qui ont obtenu les meilleurs résultats.

Malheureusement cette théorie qui s'applique assez bien pour les gaz tels que l'hélium, le néon et l'argon, n'a pas été vérifiée pour les gaz atomiques plus lourds. En attendant, en l'absence de théories éprouvées, on devra se contenter des valeurs expérimentales pour l'évaluation de B_{ind} . Mais si on se fie sur l'estimation de Kirouac et Bose⁶, à l'effet que le B_{ind} de N_2O se situe près de zéro, l'absence de précision sur B_{ind} ne devrait pas se refléter sur B_ϵ .

1.5 DERIVATION DE B_{or}

Comme on l'a vu, la deuxième partie du deuxième coefficient du viriel de la constante diélectrique est due aux moments dipolaires induits par les moments multipolaires. Dans le cas de N_2O qui possède un grand moment quadrupolaire, la majeure partie de B_{or} sera représentée par l'effet de son champ quadrupolaire sur la molécule d'Ar. Cette partie sera représentée par $B_{or}(R)$ et ne tiendra compte que de l'effet du champ quadrupolaire de N_2O sur Ar.

Il ne faudra pas négliger cependant l'effet du champ dipolaire de N_2O lorsqu'il induit un moment dipolaire dans Ar. En effet, même si le moment dipolaire permanent de N_2O est relativement petit, il n'en demeure pas moins que sa contribution à B_{or} n'est pas négligeable et peut être représentée par $B_{or}(\alpha\mu)$.

1.5.1 DERIVATION DE $B_{or}(R)$

Reprenons l'équation (1.16) représentant l'expression générale pour le calcul de B_{or} ,

$$B_{or} = \frac{4\pi N^2}{9\Omega kT} \int \{(\vec{\mu}_i + \vec{\mu}_j)^2 - \mu_0^2\} \exp(-U_{ij}/kT) d\tau \quad (1.16)$$

et évaluons $B_{or}(R)$ en ne tenant compte que de l'effet du moment quadrupolaire.

Le moment dipolaire induit dans la molécule i par le champ du moment quadrupolaire de la molécule j sera

$$\vec{\mu}_i = \alpha_i \vec{E}_0 \quad (1.27)$$

La molécule non-polaire i ne possédant pas de moment quadrupolaire, aucun moment ne sera induit dans la molécule j par un champ quadrupolaire,

$$\vec{\mu}_j = 0$$

A partir du potentiel dû au moment quadrupolaire on a calculé dans l'appendice E la valeur des moments dipolaires induits et on a obtenu:

$$(\vec{\mu}_i + \vec{\mu}_j)^2 - \mu_0^2 = \frac{9\alpha_i^2 \theta^2}{4R_{ij}^8} (5\cos^4\theta - 2\cos^2\theta + 1) \quad (1.28)$$

Il ne reste plus qu'à évaluer l'intégrale de l'équation (1.16) en utilisant cette expression et en employant le potentiel de Lennard-Jones U_0 comme énergie d'interaction. L'évaluation de cette intégrale établit dans l'appendice E nous amène au résultat suivant:

$$B_{or}(R) = \frac{4(\pi N \alpha_i \theta)^2}{9kT R_0^5} y^{-4} H_8(y) \quad (1.29)$$

1.5.2 DERIVATION DE $B_{or}(\alpha\mu)$

Toujours à partir de l'équation générale de B_{or} , on peut dériver l'expression de $B_{or}(\alpha\mu)$ en tenant compte cette fois-ci du moment dipolaire permanent de N_2O .

Le moment dipolaire induit dans la molécule i par le champ du moment dipolaire permanent et du moment induit de la molécule j sera

$$\vec{\mu}_i = \alpha_i \vec{E}_{\mu_j}$$

Pour la molécule polaire j qui possède déjà un moment dipolaire permanent, on aura

$$\vec{\mu}_j = \mu_0 + \alpha_j \vec{E}_{\mu_i}$$

En partant du potentiel dipolaire, on a calculé les différentes composantes des moments dipolaires $\vec{\mu}_i$ et $\vec{\mu}_j$ dans l'appendice B en négligeant les termes en α^3 et les suivants. Après les avoir transformées en coordonnées sphériques, on a calculé $(\vec{\mu}_i + \vec{\mu}_j)^2$ et on a obtenu, après de multiples simplifications

$$\begin{aligned} (\vec{\mu}_i + \vec{\mu}_j)^2 - \mu_0^2 &= 2\alpha_i \mu_0^2 R_{ij}^{-3} (3\cos^2\theta - 1) \\ &+ \alpha_i (\alpha_i + 2\alpha_j) \mu_0^2 R_{ij}^{-6} (1 + 3\cos^2\theta) \end{aligned} \quad (1.30)$$

L'énergie d'interaction intermoléculaire U_{ij} est obtenue en ajoutant l'énergie d'interaction dipôle-dipôle induit au potentiel 6-12 de Lennard-Jones. Cette énergie d'interaction dipôle-dipôle induit a été évaluée dans l'appendice C et est donnée par⁵:

$$U_{\alpha\mu} = -\frac{1}{2}\alpha_i\mu_0^2R_{ij}^{-6} (3\cos^2\theta + 1) \quad (1.31)$$

L'énergie d'interaction entre les deux molécules pourra s'écrire

$$U_{ij} = U_0 + U_{\alpha\mu}$$

Vu la très petite valeur du moment dipolaire permanent de N_2O , l'énergie d'interaction dipôle-dipôle induit $U_{\alpha\mu}$ est plus petite que kT . On peut donc développer en série la fonction exponentielle de $U_{\alpha\mu}$. Ce qui nous donne

$$\begin{aligned} \exp(-U_{ij}/kT) &= \exp(-U_0/kT - U_{\alpha\mu}/kT) \\ &= \exp(-U_0/kT) \exp(-U_{\alpha\mu}/kT) \\ &= \exp(-U_0/kT)(1 - U_{\alpha\mu}/kT + \dots) \end{aligned} \quad (1.32)$$

Portant les expressions (1.30), (1.31) et (1.32) dans l'équation (1.16) on obtient

$$\begin{aligned} B_{or}(\alpha\mu) &= \frac{4\pi N^2}{9\Omega kT} \int \{ 2\alpha_i\mu_0^2R_{ij}^3 (3\cos^2\theta - 1) \\ &\quad + \alpha_i(\alpha_i + 2\alpha_j) \mu_0^2R_{ij}^{-6} (3\cos^2\theta + 1) \} \\ &\quad \left\{ 1 + \frac{\alpha_i\mu_0^2}{2kT} R_{ij}^{-6} (3\cos^2\theta + 1) \right\} \exp(-U_0/kT) d\tau \end{aligned} \quad (1.33)$$

Cette valeur a été calculée dans l'appendice D et après plusieurs réaménagements le résultat le plus simple est⁵:

$$B_{or}(\alpha\mu) = \frac{2\pi^2 N^2 \alpha_i \tau}{27} \{(\alpha_i + 2\alpha_j) y^{-2} H_6(y) + \frac{1}{10} \alpha_i \tau H_9(y)\} \quad (1.34)$$

où $\tau = \frac{\mu_0^2}{\epsilon_0 R_0^3}$ et $y^2 = 4\epsilon_0/kT$.

1.6 CORRECTIONS A AJOUTER A B_{or}

Ces deux parties de B_{or} , ne tiennent compte que de l'effet des dipôles induits par le moment dipolaire et le moment quadrupolaire de N_2O . Plusieurs autres effets de moindre importance nous amènent à apporter des termes de corrections⁹ à la valeur de B_{or} , qui dans l'ensemble ne sont pas négligeables.

1.6.1 VALEUR DE $B_{or}(\alpha\theta)$

Une première correction à apporter est d'introduire l'énergie d'interaction quadrupôle-dipôle induit suivante:

$$U_{\alpha\theta} = -\frac{1}{2} \alpha_i E_\theta^2 \quad (1.35)$$

dans le potentiel intermoléculaire, E_θ étant le champ quadrupolaire de N_2O . Cette énergie étant suffisamment petite, on peut faire une bonne approximation en n'utilisant que le premier terme de l'expansion de $\exp(-U_{\alpha\theta}/kT)$ dans le calcul de l'intégrale de B_{or} . On obtient alors

$$B_{or}(\alpha\theta) = \frac{123}{1260} \frac{\pi^2 N^2 \alpha_i^3 \theta^4}{\epsilon_0^2 R_0^3} H_{16}(y) \quad (1.36)$$

1.6.2 VALEUR DE $\Delta B_{or}(\alpha\alpha)$

La deuxième correction tient compte, dans le calcul du moment dipolaire, du fait que le moment induit de l'argon par le moment quadrupolaire de N_2O , réinduit à son tour un moment induit dans la propre molécule de N_2O . Si l'on tient compte de la double induction des moments dipolaires des deux molécules dans le calcul de $\vec{\mu}_j$ et que l'on utilise le potentiel de Lennard-Jones comme énergie d'interaction, l'intégrale de l'équation (1.16) deviendra

$$\Delta B_{or}(\alpha\alpha) = \frac{8}{45} \frac{\pi^2 N^2 \alpha_i^2 \alpha_j \theta^2}{\epsilon_0 y^2 R_0^8} H_{11}(y) \quad (1.37)$$

1.6.3 VALEUR DE $\Delta B_{or}(\kappa)$

La troisième correction à apporter est de tenir compte de l'anisotropie de la polarisabilité. Cette correction calculée par Jansen³⁰ donne:

$$\Delta B_{or}(\kappa) = \frac{4}{5} \kappa^2 B_{or}(R) \quad (1.38)$$

où κ est donné par

$$\kappa = \frac{\alpha_a - \alpha_b}{\alpha_a + 2\alpha_b}$$

et où α_a et α_b sont respectivement les polarisabilités parallèle et perpendiculaire à l'axe de symétrie de la molécule.

1.6.4 VALEUR DE $\Delta B_{or}(anis)$

La dernière correction tient compte de l'anisotropie des forces d'attraction et de répulsion due à la forme des molécules. L'énergie d'interaction due aux effets de l'anisotropie peut être représentée par⁹

$$\Delta U(anis) = 4\epsilon_0 D \left\{ \left(\frac{R_0}{R_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{R_0}{R_{ij}} \right)^6 \right\} (3\cos^2\theta - 1)$$

où D est le paramètre de forme sans dimension et doit être situé dans un domaine de -0,25 à 0,5 sinon le potentiel ne pourra pas être répulsif pour des valeurs de R_{ij} beaucoup plus petites que R_0 . Le développement en série de la fonction exponentielle nous permet de calculer

$$\Delta B_{or}(anis) = \frac{2}{315} (\pi N \alpha_i)^2 \frac{D}{\epsilon_0 R_0^5} \frac{\theta^2}{6} \{ H_{14}(y) - \frac{5}{6} y^{-2} H_8(y) \} \quad (1.39)$$

CHAPITRE II

PROCEDURE EXPERIMENTALE

2.1 DETERMINATION DE A_{ϵ} ET DE B_p

A partir de la fonction de Clausius-Mossotti représentée par $\frac{\epsilon-1}{\epsilon+2}V_m$ dans l'équation (1.9) du chapitre précédant, on peut développer en fonction de la densité molaire $\bar{d}=1/V_m$, l'expression suivante

$$\frac{\epsilon-1}{\epsilon+2} = A_{\epsilon} \bar{d} + B_{\epsilon} \bar{d}^2 + C_{\epsilon} \bar{d}^3 + \dots \quad (2.1)$$

L'expression de compressibilité (1.40) peut être également exprimée en fonction de la densité

$$\frac{P}{RT} = \bar{d} + B_p \bar{d}^2 + C_p \bar{d}^3 \dots \quad (2.2)$$

Si on divise ces deux équations

$$\frac{\epsilon-1}{\epsilon+2} \frac{RT}{P} = \frac{A_{\epsilon} \bar{d} + B_{\epsilon} \bar{d}^2 + C_{\epsilon} \bar{d}^3}{\bar{d} + B_p \bar{d}^2 + C_p \bar{d}^3}$$

on obtient, en négligeant les termes en \bar{d}^3

$$\frac{\epsilon-1}{\epsilon+2} \frac{RT}{P} = A_{\epsilon} + (B_{\epsilon} - A_{\epsilon} B_p) d + [C_{\epsilon} - B_p (B_{\epsilon} - A_{\epsilon} B_p) - A_{\epsilon} C_p] d^2 \quad (2.3)$$

Habituellement la densité molaire se calcule à partir de la pression à l'aide de l'équation des gaz parfaits

$$d = P/RT$$

Mais, pour plus de précision on peut faire une meilleure approximation à l'aide de l'expression de compressibilité (2.2) en négligeant les termes d'ordre supérieur à deux. On obtient alors

$$d = \frac{P}{RT} - B_p \left(\frac{P}{RT} \right)^2$$

Si on insère cette valeur dans l'équation (2.3) on obtient

$$\begin{aligned} \frac{\epsilon-1}{\epsilon+2} \frac{RT}{P} &= A_{\epsilon} + (B_{\epsilon} - A_{\epsilon} B_p) \frac{P}{RT} \\ &+ [C_{\epsilon} - 2B_p (B_{\epsilon} - A_{\epsilon} B_p) - A_{\epsilon} C_p] \left(\frac{P}{RT} \right)^2 \end{aligned}$$

On peut négliger le troisième terme de cette équation en travaillant à faible pression tout en gardant quand même une bonne précision. On utilisera d'ailleurs le détecteur précis de pression (D.P.P.) décrit à la section (3.6) du chapitre suivant pour la mesure de P, afin d'obtenir des valeurs précises de A_{ϵ} . Quant à la constante diélectrique ϵ , elle se mesure par le rapport C/C_0 . "C" représente la capacité d'un condensateur dont les plaques baignent dans un diélectrique tandis que C_0 représente la capacité du même condensateur mais dans le vide. On utilisera le pont de capacité à transformateur très précis décrit à la section (3.3) afin d'évaluer le plus exactement possible les

capacités qui nous permettront de connaître la valeur de la constante diélectrique avec une précision d'une partie par million.

On remplit donc les deux cellules, les conduits et le D.P.P. avec une pression initiale d'environ 14 atmosphères. Ceci correspond à la pression maximale que peut supporter le D.P.P.. On mesure la capacité du mélange et la pression correspondante environ une dizaine de fois en diminuant graduellement la pression dans les deux cellules. On porte sur graphique les différentes valeurs de $[(\epsilon-1)/(\epsilon+2)]RT/P$ ainsi trouvées en fonction de P/RT . On répète cette expérience pour chacun des six mélanges étudiés afin de vérifier la reproductibilité de nos résultats.

Sur chacun des graphiques ainsi obtenus on obtient pratiquement une droite qui représente assez fidèlement l'équation (2.3). L'ordonnée à l'origine nous donne directement la valeur de A_ϵ tandis que l'évaluation de la pente à l'origine nous donne le deuxième paramètre de l'équation (2.3), soit

$$m = B_\epsilon - A_\epsilon B_p$$

On doit donc connaître la valeur de B_ϵ avant de pouvoir évaluer B_p . La méthode pour évaluer B_ϵ est expliquée à la section (2.4). Ensuite on pourra évaluer B_p à l'aide de la relation

$$B_p = \frac{B_\epsilon - m}{A_\epsilon} \quad (2.5)$$

2.2 DETERMINATION DU COEFFICIENT B_{p12}

Possédant plusieurs valeurs de B_p , une pour chaque mélange, on peut construire un graphique pour nous permettre d'évaluer B_{p12} grâce à l'équation (11) de l'introduction

$$B_p = B_{p11}(1-x)^2 + 2B_{p12}x(1-x) + B_{p22}x^2$$

" B_{p11} " représente le deuxième coefficient du viriel de la pression de l'argon tandis que B_{p22} celui de N_2O . Il est préférable de travailler avec la valeur de B_{p22} plutôt que celle de B_{p11} dans l'équation servant à l'évaluation de B_{p12} , cette valeur ayant déjà été déterminée exactement dans les mêmes conditions (montage, température, gaz) par Kirouac et Bose⁶. On transformera donc l'équation (11) en isolant la valeur de N_2O au lieu de celle de l'argon. On aura

$$B_p = B_{p22} + 2(B_{p12} - B_{p22})(1-x) + (B_{p11} - 2B_{p12} + B_{p22})(1-x)^2 \quad (2.6)$$

Le graphique de B_p en fonction de $(1-x)$ pour les différents mélanges nous donne une courbe quadratique. L'ordonnée à l'origine de cette courbe nous donne la valeur de B_{p22} . Le paramètre devant $(1-x)$ nous permet d'évaluer B_{p12} que l'on peut d'ailleurs comparer à la valeur théorique telle que décrite dans l'introduction. De plus, non seulement on n'a pas besoin de connaître la valeur de B_{p11} de l'argon pour évaluer B_{p12} , mais on peut donner une estimation de cette valeur à l'aide du dernier paramètre de l'équation (2.6).

2.3

DETERMINATION DE B_c ET DE C_c

Afin de trouver la constante diélectrique ϵ avec assez de précision et d'éviter de travailler avec la densité qui est difficilement mesurable, Cole et ses collaborateurs¹⁹ ont modifié la méthode de Burnett²⁰ et ils ont développé ainsi la méthode de l'expansion cyclique.

On prend des lectures de capacité précises à l'aide du pont de capacité à transformateur décrit à la section (3.3), sur deux cellules A et B reliées par une valve AB servant à effectuer les expansions. Le montage est illustré schématiquement à la figure (2.1) pour fin de comparaison. Une représentation de l'ensemble du montage est montrée à la figure (3.1) du chapitre 3.

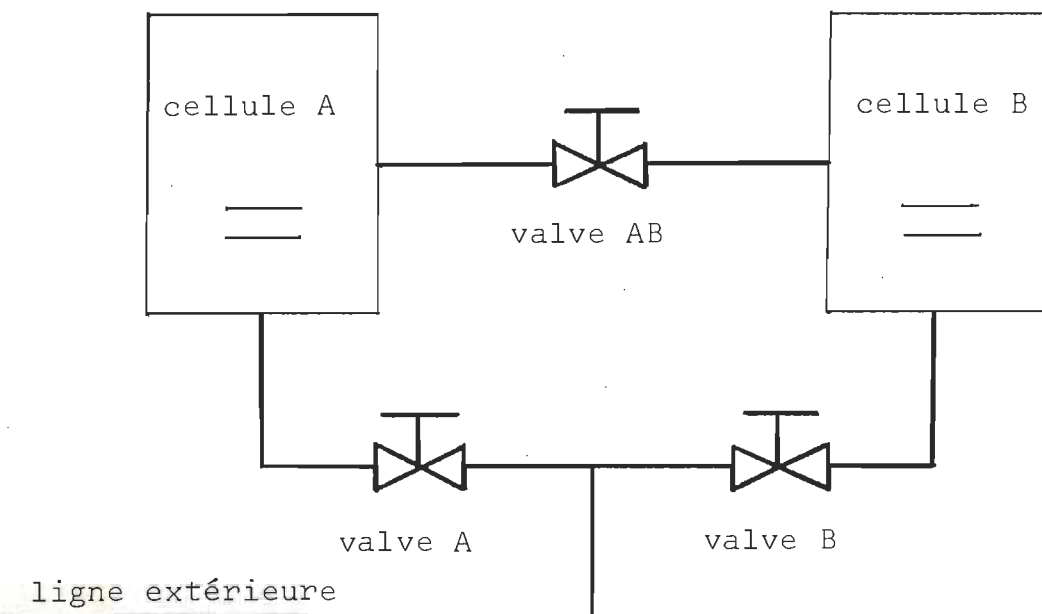


Figure 2.1: Connexions des deux cellules A et B.

Chacune des expansions s'effectue de la façon suivante. Après avoir fait le vide dans une des deux cellules, la valve AB est ouverte, produisant ainsi une expansion du gaz d'une cellule à l'autre et réduisant ainsi la densité de moitié. Il s'ensuit naturellement une forte agitation des molécules entraînant une baisse de température due à l'effet Joule-Thomson. Après un certain temps, l'équilibre thermodynamique est de nouveau atteint et les lectures de capacité redeviennent stables. On ferme alors la valve AB entre les deux cellules et on prend les lectures de capacité dans chacune des cellules. On effectue l'expansion suivante dans le sens inverse afin de minimiser les effets d'écarts de volume. La méthode, dans laquelle on effectue cette expansion cyclique à trois reprises peut être mieux décrite en divisant l'expérience en quatre étapes. Pour une consultation visuelle on peut se référer à la figure (2.2).

1^{ère} étape : On effectue d'abord le vide poussé, dans les deux cellules A et B. On mesure les lectures de capacité C_0 de chacune des cellules. Ensuite on remplit ces deux cellules avec une densité d du mélange à étudier. On mesure les lectures de capacité C_1 de chacune des cellules.

2^e étape : Une première expansion telle que décrite précédemment est effectuée diminuant la densité de moitié. On mesure alors les lectures de capacité C_2 de chacune des cellules.

3^e étape : Une deuxième expansion est effectuée dans le sens inverse. On obtient le quart de la densité initiale dans chacune des cellules et on peut mesurer les lectures de capacité C_3 .

4^e étape : Une dernière expansion est effectuée dans le même sens que la première et la densité est ainsi réduite au 1/8 de sa valeur initiale. Après avoir pris les lectures de capacité C_4 , on fait le vide dans les deux cellules pour vérifier les lectures de capacité C_0 du début.

Chaque expérience est une répétition de ces 4 étapes avec une pression initiale différente et ce pour chaque mélange.

Si on reprend l'équation (2.1) en remplaçant le rapport $(\epsilon-1)/(\epsilon+2)$ par le paramètre f on obtiendra pour chacune des 4 étapes:

$$f_i = \frac{\epsilon_i - 1}{\epsilon_i + 2} = A_\epsilon d_i + B_\epsilon d_i^2 + C_\epsilon d_i^3 + \dots \quad (2.7)$$

Si on commence l'expérience avec une densité d du mélange et que l'on représente par R_d le rapport de densité d_{i+2}/d_i , après deux expansions on obtiendra pour la 1^{ère} et la 3^e étape:

$$f_1 = \frac{\epsilon_1 - 1}{\epsilon_1 + 2} = A_\epsilon d + B_\epsilon d^2 + C_\epsilon d^3 + \dots \quad (2.8)$$

$$f_3 = \frac{\epsilon_3 - 1}{\epsilon_3 + 2} = A_\epsilon R_d d + B_\epsilon R_d^2 d^2 + C_\epsilon R_d^3 d^3 + \dots \quad (2.9)$$

avec des expressions similaires pour la 2^e et la 4^e étape.

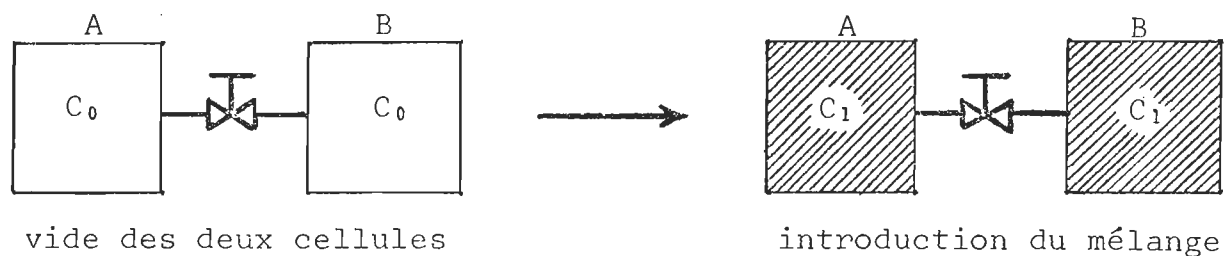
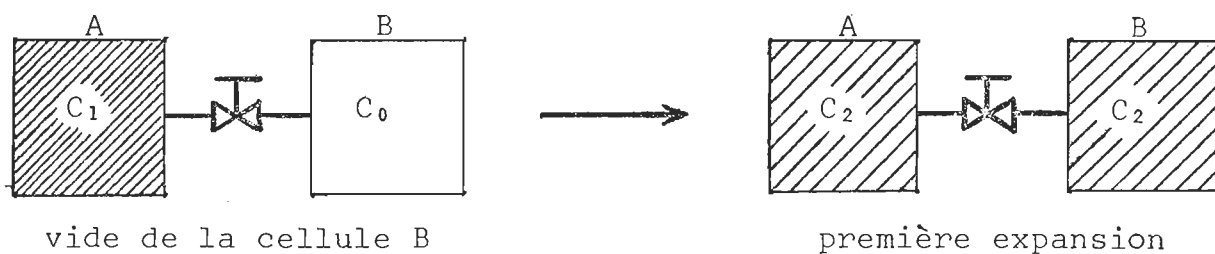
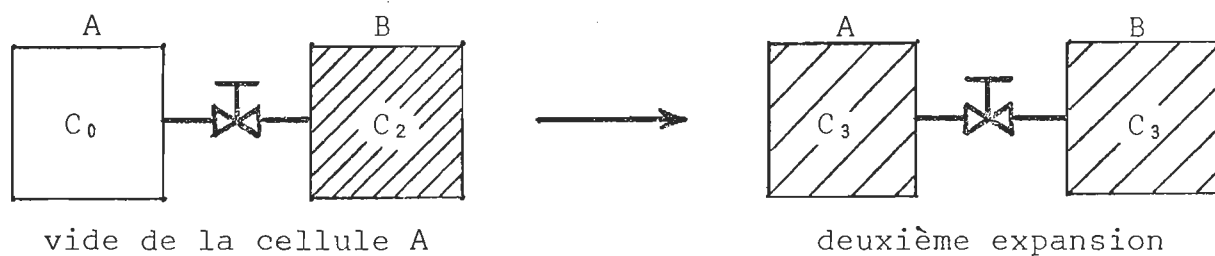
ETAPE: 1ETAPE: 2ETAPE: 3ETAPE: 4

Figure 2.2: Les quatre étapes de la méthode de l'expansion cyclique.

On peut éliminer A_ϵ en soustrayant les équations représentant les quatre étapes de la façon suivante:

$$\Delta f_1 = f_1 - f_3/R_d$$

$$\Delta f_2 = f_2 - f_4/R_d$$

En remplaçant f_1 et f_3 par les équations (2.8) et (2.9), on aura

$$\begin{aligned} \Delta f_1 &= A_\epsilon d + B_\epsilon d^2 + C_\epsilon d^3 - A_\epsilon d - B_\epsilon R_d d^2 - C_\epsilon R_d^2 d^3 \dots \\ &= (1-R_d)B_\epsilon d^2 + (1-R_d^2)C_\epsilon d^3 + \dots \end{aligned} \quad (2.10)$$

Comme première approximation, en négligeant les termes en d^2 et d^3 dans l'équation (2.8) on pourrait remplacer d par f_1/A_ϵ . En portant à nouveau cette approximation dans l'équation (2.8) on peut soumettre une deuxième approximation plus précise de la façon suivante:

$$\begin{aligned} f_1 &= A_\epsilon d + B_\epsilon \left(\frac{f_1}{A_\epsilon} \right)^2 \\ d &\approx \frac{f_1}{A_\epsilon} - \frac{B_\epsilon}{A_\epsilon} \left(\frac{f_1}{A_\epsilon} \right)^2 \end{aligned} \quad (2.11)$$

En remplaçant d dans l'équation (2.10) on obtient

$$\begin{aligned}
\Delta f_1 &= (1-R_d)B_\epsilon \left[\frac{f_1}{A_\epsilon} - \frac{B_\epsilon}{A_\epsilon} \left(\frac{f_1}{A_\epsilon} \right)^2 \right]^2 + (1-R_d^2)C_\epsilon \left[\frac{f_1}{A_\epsilon} - \frac{B_\epsilon}{A_\epsilon} \left(\frac{f_1}{A_\epsilon} \right)^2 \right]^3 \\
&= (1-R_d) \frac{B_\epsilon}{A_\epsilon^2} f_1^2 - 2(1-R_d) \frac{B_\epsilon}{A_\epsilon^4} f_1^3 + (1-R_d^2) \frac{C_\epsilon}{A_\epsilon^3} f_1^3 + \dots \\
&= \left[(1-R_d) \frac{B_\epsilon}{A_\epsilon^2} \right] f_1^2 + \left[(1-R_d^2) \frac{C_\epsilon}{A_\epsilon^3} - 2(1-R_d) \frac{B_\epsilon^2}{A_\epsilon^4} \right] f_1^3 + \dots
\end{aligned}$$

On élimine ainsi complètement la mesure de d . Obtenant un résultat semblable pour Δf_2 on peut généraliser par

$$\Delta f_i = \left[(1-R_d) \frac{B_\epsilon}{A_\epsilon^2} \right] f_i^2 + \left[(1-R_d^2) \frac{C_\epsilon}{A_\epsilon^3} - 2(1-R_d) \frac{B_\epsilon}{A_\epsilon^4} \right] f_i^3 + \dots \quad (2.12)$$

Si on fait les mêmes calculs pour les deux cellules, on obtiendra quatre valeurs de Δf_i pour chaque expérience. Après quelques expériences effectuées à des pressions différentes on obtient suffisamment de points pour faire un graphique de Δf_i en fonction de f_i . On obtiendra ainsi une courbe représentée par l'équation (2.12). Connaissant déjà A_ϵ , le paramètre de f_i^2 nous permet de calculer la valeur de B_ϵ . De plus en utilisant la valeur de B_ϵ que l'on vient de calculer on peut évaluer le troisième coefficient C_ϵ à l'aide du paramètre en f_i^3 .

Pour connaître le rapport R_d , qui est nécessaire dans le calcul de B_ϵ et C_ϵ on doit effectuer une autre expérience décrite dans la section suivante.

2.4 RAPPORT DE DENSITE R_d

Supposons que les volumes des deux cellules ne sont pas égaux $V_A \neq V_B$, on aura alors un écart représenté par δV entre les deux volumes. Posons $V_A = V(1+\delta)$ et $V_B = V(1-\delta)$ où δ représente une infime fraction du volume moyen V des deux cellules. C'est cette fraction δ qui fera varier le rapport de densité R_d .

Reprenons l'équation de compressibilité (1.40) en posant $V_m = V/n$ où n représente le nombre de moles dans le volume V , on trouvera

$$\frac{PV}{nRT} = 1 + \frac{nB_p}{V} + \frac{n^2C_p}{V^2} + \dots \quad (2.13)$$

Si on utilise un gaz à faible pression possédant un B_p relativement petit comme l'argon, on peut faire une très bonne approximation de l'équation (2.13) en la ramenant sous la forme de la loi des gaz idéale

$$PV = nRT$$

On peut, à partir de cette équation, trouver la fraction de volume δ , par une expérience qui s'effectue en deux parties dont le montage est schématisé dans la figure (2.3).

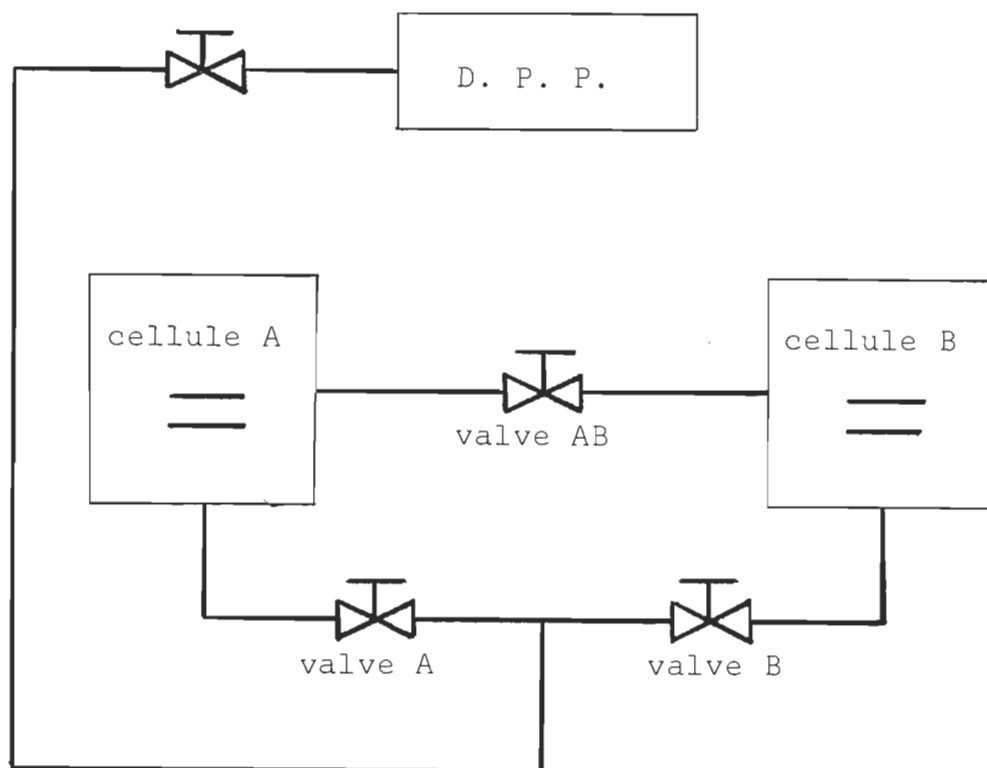


Figure 2.3: Connexions entre les deux cellules et le D.P.P.

1^{ère} partie: Après avoir fait le vide dans le système, on remplit la cellule A, les conduits et le détecteur précis de pression (D.P.P.) avec une pression initiale P_A de 100 lb/po² du mélange étudié. On ferme la valve A et on mesure la pression. Cette pression nous permet d'utiliser la loi des gaz parfaits, la densité étant trop petite pour percevoir les interactions entre les molécules. Les coefficients B_p et C_p deviennent négligeables et on obtient

$$P_A V_A = n_A RT \quad (2.15)$$

On effectue une expansion dans la cellule B en ouvrant la valve AB entre les deux cellules. Après avoir fait le vide dans les conduits et le D.P.P., on ouvre la valve A de la cellule A.

On mesure la nouvelle pression répartie dans les deux cellules, les conduits et le D.P.P. comme étant:

$$P_{AB}(V_A + V_B + v) = n_A RT \quad (2.16)$$

où v est le volume occupé par les conduits et le D.P.P. qu'il ne faut pas négliger. Egalant les équations (2.15) et (2.16) on obtient

$$P_A V_A = P_{AB}(V_A + V_B + v) \quad (2.17)$$

2^e partie: On refait exactement la même expérience mais en partant de la cellule B. On trouve ainsi les pressions suivantes:

$$P_B V_B = n_B RT \quad (2.18)$$

$$P_{BA}(V_A + V_B + v) = n_B RT \quad (2.19)$$

Egalant les équations (2.18) et (2.19) on obtient

$$P_B V_B = P_{BA}(V_A + V_B + v) \quad (2.20)$$

On a qu'à diviser cette équation par l'équation (2.17) pour obtenir

$$\frac{P_B}{P_A} \cdot \frac{V_B}{V_A} = \frac{P_{BA}}{P_{AB}}$$

$$\frac{V_B}{V_A} = \frac{P_A}{P_B} \cdot \frac{P_{BA}}{P_{AB}} = \frac{V(1-\delta)}{V(1+\delta)} = \frac{1-\delta}{1+\delta} \quad (2.21)$$

Or on peut écrire

$$\frac{1 - \delta}{1 + \delta} = \frac{(1 - \delta)^2}{1 - \delta^2} = \frac{1 - 2\delta + \delta^2}{1 - \delta^2} \approx 1 - 2\delta$$

δ^2 étant négligeable. On en arrive alors à la valeur

$$\delta = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{P_A P_{BA}}{P_B P_{AB}} \right) \quad (2.22)$$

Regardons les deux premières expansions de la méthode de l'expansion cyclique en tenant compte du nombre de moles n pour pouvoir déterminer le rapport R_d en fonction de δ . Au début on a une densité

$$d = n_A / V_A$$

dans la cellule A. Après la première expansion la densité est réduite à

$$d' = n_A / (V_A + V_B)$$

dans chacune des cellules, une fois la valve AB fermée entre les deux cellules. Cette densité peut être représentée par

$$d' = n_B / V_B$$

dans la cellule B alors que l'on fait le vide dans la cellule A. Ceci nous donne comme rapport

$$\frac{n_B}{n_A} = \frac{V_B}{V_A + V_B} = \frac{V(1 - \delta)}{2V} = \frac{1 - \delta}{2}$$

A la deuxième expansion, on retrouve le rapport R_d . Après avoir fermé la valve AB entre les cellules on obtient une densité

$$R_d d = n_B / (V_A + V_B) = R_d n_A / V_A$$

Ce qui nous donne

$$R_d = \frac{n_B}{n_A} \cdot \frac{V_A}{(V_A + V_B)} = \frac{(1 - \delta)}{2} \cdot \frac{V(1 + \delta)}{2V}$$

$$R_d = \frac{1 - \delta^2}{4} \tag{2.23}$$

CHAPITRE III

EQUIPEMENT EXPERIMENTAL

3.1 DESCRIPTION DU MONTAGE

Deux cellules A et B sont reliées par une valve AB et sont gardées à une température constante grâce à un contrôleur précis de température. Ces deux cellules sont immergées dans un bain contenant un liquide peu volatil, l'éthylène glycol qui est agité continuellement afin de garder l'uniformité de la température.

Comme le montre la figure (3.1) les deux cellules sont reliées à l'extrémité du bain à divers instruments par des conduits de métal pouvant résister à des pressions atteignant 30,000 lb/po². Des valves de haute pression de type "Aminco" sont installées en des endroits stratégiques afin d'effectuer les différentes opérations nécessaires à la bonne marche des expériences. On pourra ainsi selon notre volonté, soit remplir les deux cellules ou une seule cellule, à partir d'un cylindre de gaz ou encore faire le vide à partir d'une pompe mécanique.

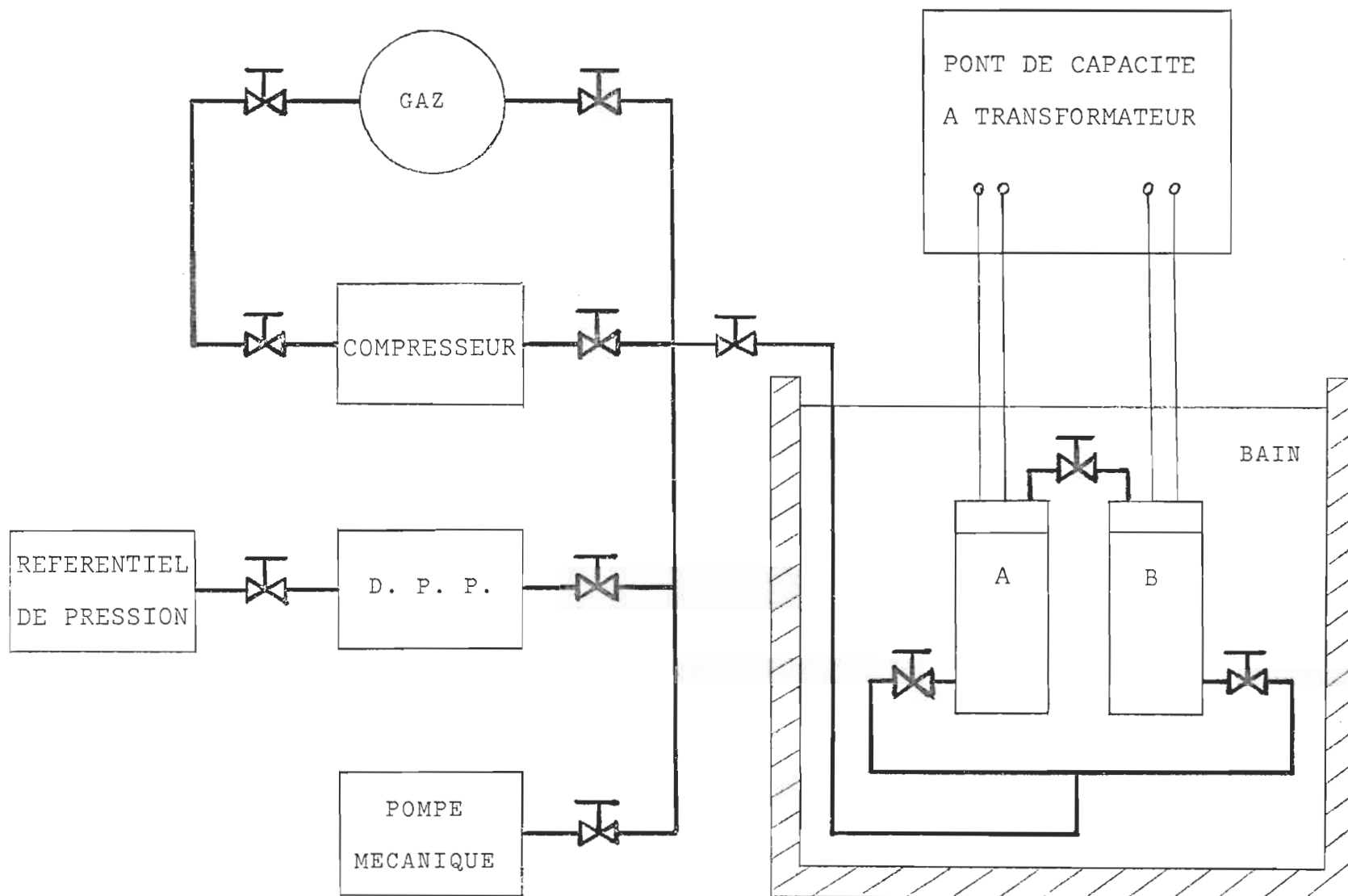


Figure 3.1: Montage servant à l'évaluation des différents coefficients du viriel.

Un compresseur manuel est monté en parallèle avec le cylindre de gaz tel que montré à la figure (3.1) afin d'augmenter à volonté la pression du gaz à injecter dans les cellules. La façon de procéder ainsi que la description du compresseur sont décrites à la section 3.8.

La figure (3.1) nous montre aussi un détecteur précis de pression (D.P.P.) monté en série avec un référentiel de pression permettant la calibration du D.P.P. par le procédé décrit à la section 3.7. Ce D.P.P. décrit à la section 3.6 est relié aux conduits afin de connaître la qualité du vide ou de mesurer la pression avec précision lors des expériences effectuées à moins de 14 atmosphères.

Des sorties électriques provenant de chacune des cellules peuvent être facilement reliées à un pont de capacité à transformateur décrit à la section 3.3, afin d'évaluer la capacité des condensateurs des cellules.

3.2 DESCRIPTION DES CELLULES

Chaque cellule est un cylindre en acier inoxydable d'une hauteur de 15.9 cm et d'un diamètre extérieur de 7.6 cm avec des parois de 1.9 cm d'épaisseur. Après le corps même de la cellule on retrouve un orifice, indiqué par " sortie " sur la figure (3.2), permettant l'entrée ou la sortie des gaz sous pression ou encore de faire le vide. Naturellement la ligne extérieure permettant l'arrivée et l'évacuation des gaz est fixée fermement à l'orifice de façon à être étanche à des pressions

supérieures à deux cents atmosphères.

La partie supérieure de chacune des cellules est encavée d'une rigole de 0.3 cm de profondeur dans laquelle on coule du plomb tel qu'indiqué sur la figure (3.2) afin de fermer hermétiquement la cellule à l'aide d'un couvercle. Comme le montre la coupe " A,A " de la figure (3.3), une couronne proéminente est usinée à même le couvercle de la cellule. A l'aide de la figure (3.2) on voit que cette couronne vient s'encastrent dans la rigole de plomb lorsque l'on presse fermement le couvercle à l'aide de six boulons disposés symétriquement comme le montre la vue de plan de la figure (3.3).

Dans la même vue de plan, en plus des six orifices servant au boulonnage du couvercle, on retrouve trois autres orifices. Un de ces orifices, celui du centre dans la vue d'élévation de la figure (3.3), sert tout simplement à relier les deux ensemble par l'intermédiaire d'une valve de type " Aminco " pouvant résister à des pressions de $20,000 \text{ lb/po}^2$. Les deux autres orifices servent à l'installation de sorties électriques pour permettre les lectures de capacité.

Ces deux sorties électriques, comme le montre la figure (3.2), sont reliées par un système étanche, à des plaques servant de condensateur. Ces plaques, telles que présentées sur la figure (3.3), mesurent 3.2 cm de diamètre et sont distancées de 0.16 cm chacune permettant d'ajuster la capacité géométrique avec une précision de 0.1 picofarad.

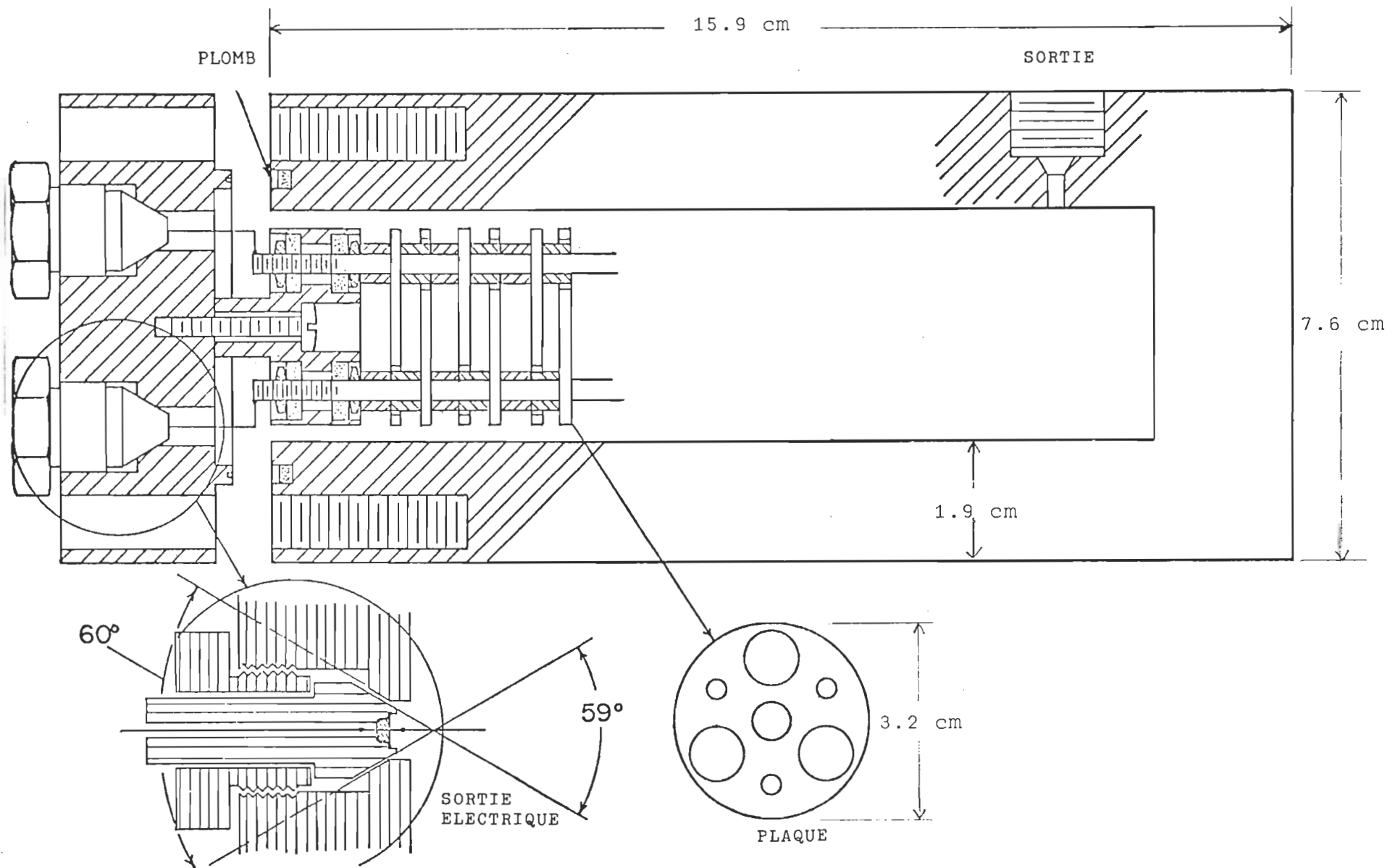
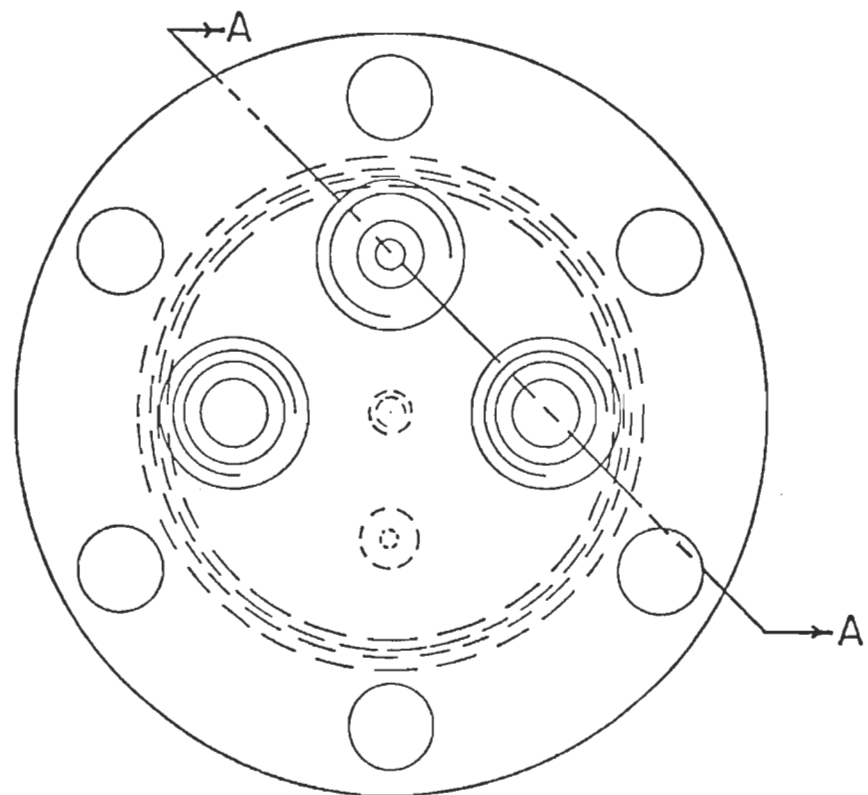
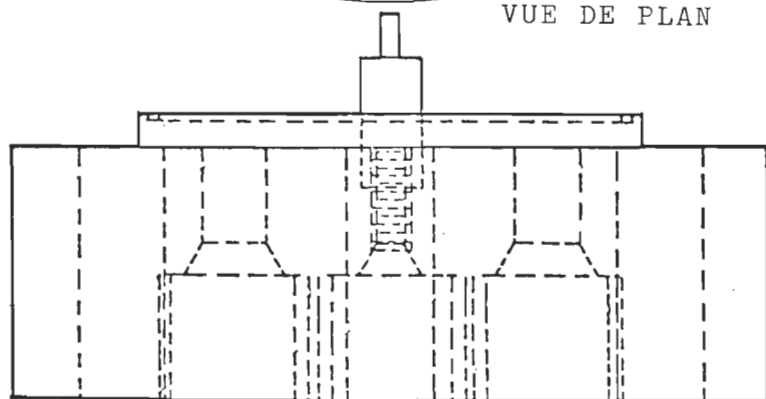


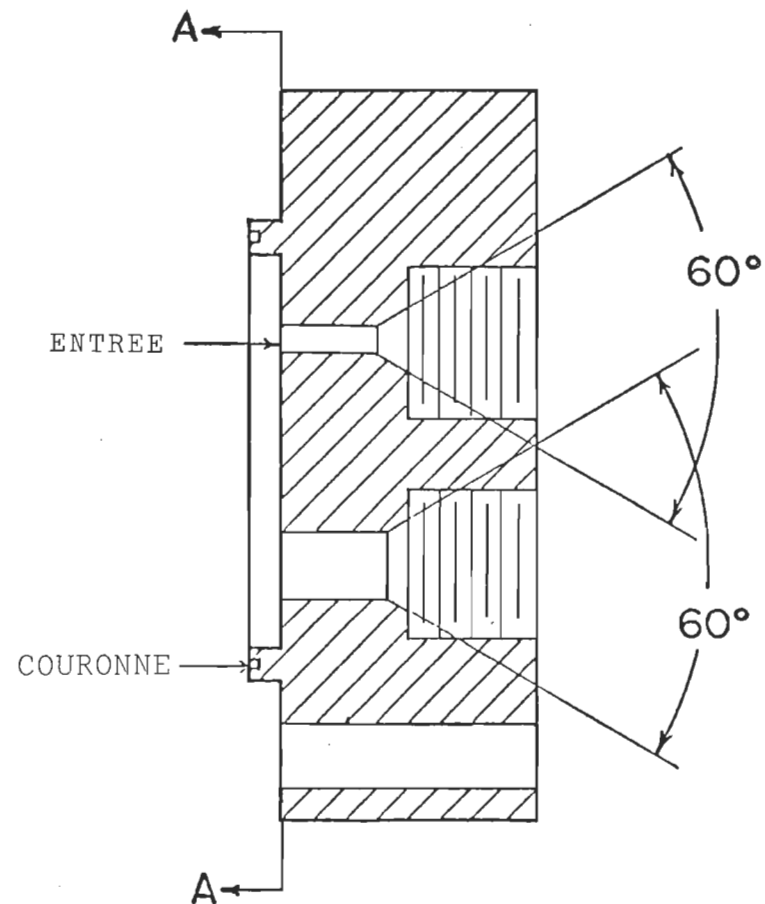
Figure 3.2: Schéma de la cellule, des plaques du condensateur et des sorties électriques.



VUE DE PLAN



VUE D'ELEVATION



COUPE "A,A"

Figure 3.3: Détails du couvercle de chacune des cellules.

3.3 DESCRIPTION DU PONT DE CAPACITE A TRANSFORMATEUR

Le pont de capacité à transformateur tel que présenté à la figure (3.4) est obtenu en modifiant le pont de Wheatstone traditionnel auquel on a ajouté un transformateur. Ce pont a l'avantage d'être beaucoup plus précis que son prédécesseur tout en offrant une meilleure résolution et une bonne stabilité des lectures. De plus si on utilise des câbles coaxiaux du type à trois conducteurs, c'est-à-dire que l'un sert de mise à terre entre le pont et le corps des cellules, on peut éliminer les impédances résiduelles de la condition d'équilibre du pont, provenant de l'environnement extérieur tel que l'induction magnétique et électrostatique ou dues à la capacité de ligne.

En effet, si on regarde le solénoïde qui a la forme d'un tore de la figure (3.4), on s'aperçoit que l'enroulement du primaire connecté sur le générateur (GEN) sert uniquement à exciter le noyau du tore et le nombre de tours de fil N_p détermine la charge imposée au générateur sans influencer le circuit du pont. Si tout le flux magnétique est concentré sur le noyau, le rapport des différences de potentiel V_s/V_x sur les deux parties de l'enroulement du secondaire doit être exactement égal au rapport du nombre de tours de fil N_s/N_x . Comme de chaque côté du circuit on a respectivement une capacité standard C_s et une capacité inconnue C_x , la condition d'équilibre du pont, déterminé par le détecteur de courant (DET) sera

$$V_s C_s = V_x C_x$$

où

$$\frac{C_x}{C_s} = \frac{V_s}{V_x} = \frac{N_s}{N_x}$$

De cette façon C_x peut être déterminé avec grande précision en fonction de la capacité standard C_s .

On peut évaluer la précision que peut atteindre ce montage représenté à la figure (3.4) à l'aide d'admittances dérivées y_1 et y_2 résultant de la dispersion et de la déperdition de condensateurs. Le pont sera en équilibre lorsque le courant du détecteur sera nul, c'est-à-dire lorsqu'on a le même courant dans les deux branches du pont. Si on représente par y_s et y_x les admittances des condensateurs C_x et C_s on aura

$$I_s = y_s V_s = I_x = -y_x V_x$$

En résolvant le circuit de la figure (3.4) on peut montrer que

$$\frac{y_x}{y_s} = \frac{n_s}{n_x} \left[\frac{1 + n_x \{r + i\omega n_x (1-m)y_1\}}{1 + n_s \{r + i\omega n_s (1-M)y_2\}} \right]$$

où ω est la fréquence angulaire du générateur, " l " la self-inductance et M l'inductance mutuelle des deux solénoïdes.

Le terme entre les accolades de cette équation représente la déviation du comportement d'un transformateur idéal due aux admittances dérivées y_1 et y_2 et aux caractéristiques intrinsèques du transformateur, c'est-à-dire r et $(1-m)$. Dans la plupart des cas d'utilisation normale, ces quantités peuvent être assez petites

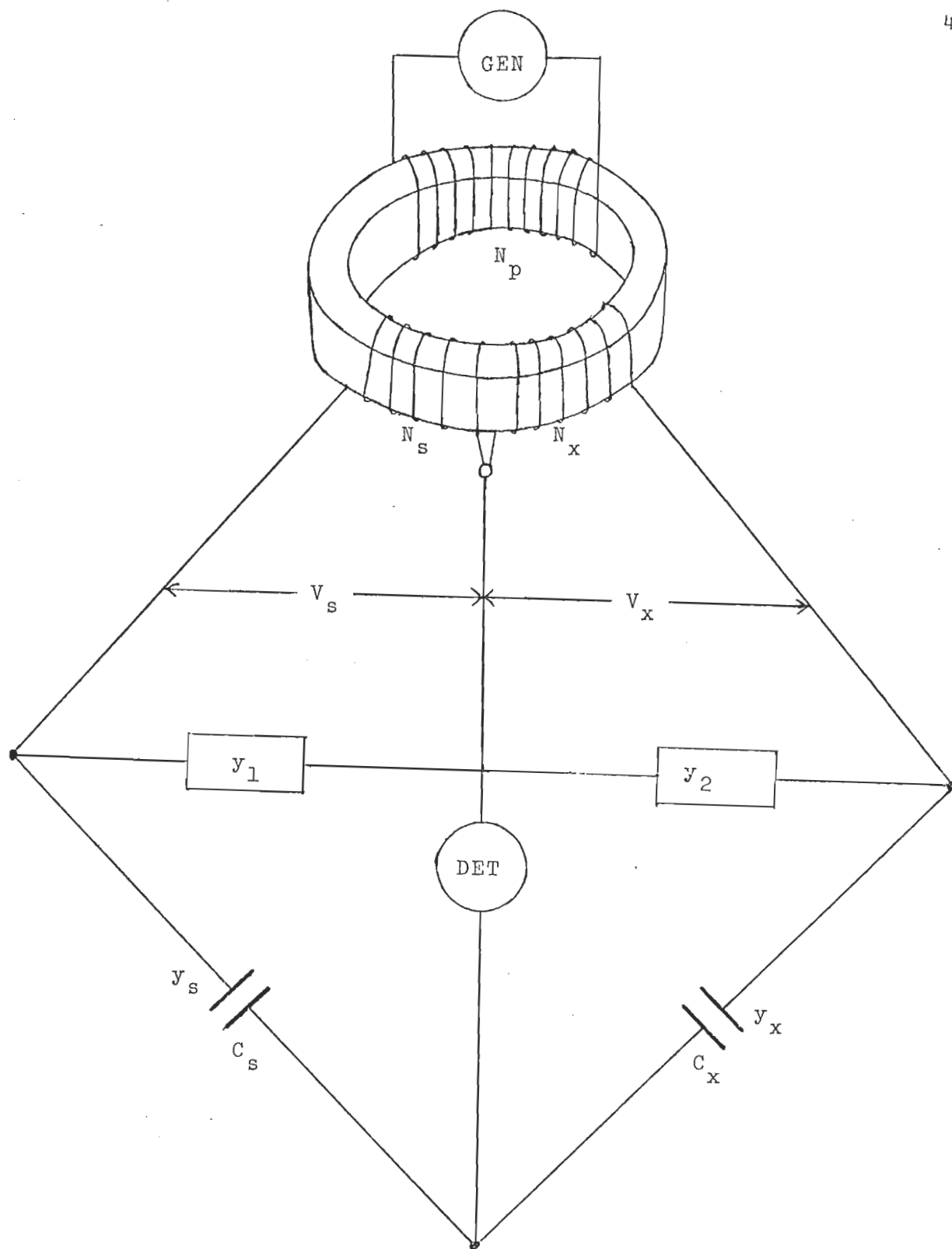


Figure 3.4: Circuit simplifié d'un pont de capacité à transformateur.

pour pouvoir négliger complètement le terme de correction. Par exemple, pour $r = 1$ ohm et $n_1^2 (1-m) = 10^{-6}$ henry, une admittance $y_1 = i\omega C_1$ et un condensateur dérivé $C_1 = 100$ picofarads, on obtient comme correction:

$$n_1\{r + i\omega n_1(1-m)\}i\omega C_1 = i(10^{-10} \omega) - 10^{-16} \omega^2.$$

Si les deux condensateurs C_x et C_s ont la même capacité de 100 pf et qu'on utilise une fréquence ν de 10 KHz, c'est-à-dire une fréquence angulaire $\omega = 2\pi\nu = 6.28 \times 10^4$ rad/s, on obtiendra une différence de capacité $\Delta C = -4 \times 10^{-5}$ pf et une différence de conductance $\Delta G = 4 \times 10^{-11}$ mho.

On peut dériver une telle capacité par l'emploi de câbles coaxiaux d'une longueur d'un mètre connectant le transformateur à l'un des condensateurs. On voit bien qu'une grande longueur de ce câble affecte très peu la condition d'équilibre du pont. On obtiendra des résultats valables en autant que la fréquence utilisée soit assez basse.

La figure (3.5) nous montre un diagramme schématique du pont de capacité à transformateur utilisé pour mesurer nos capacités avec une très grande précision. Le courant circulant dans le détecteur peut être ajusté par une variation de tension appliquée au condensateur standard C_s . Le côté du secondaire du transformateur est séparé en dix parties égales auxquelles sont connectées six décades de condensateurs standards fixes. Ces six décades peuvent cependant porter sur huit condensateurs s'échelonnant de 0.0001 picofarad à 1000 picofarads par multiple de dix.

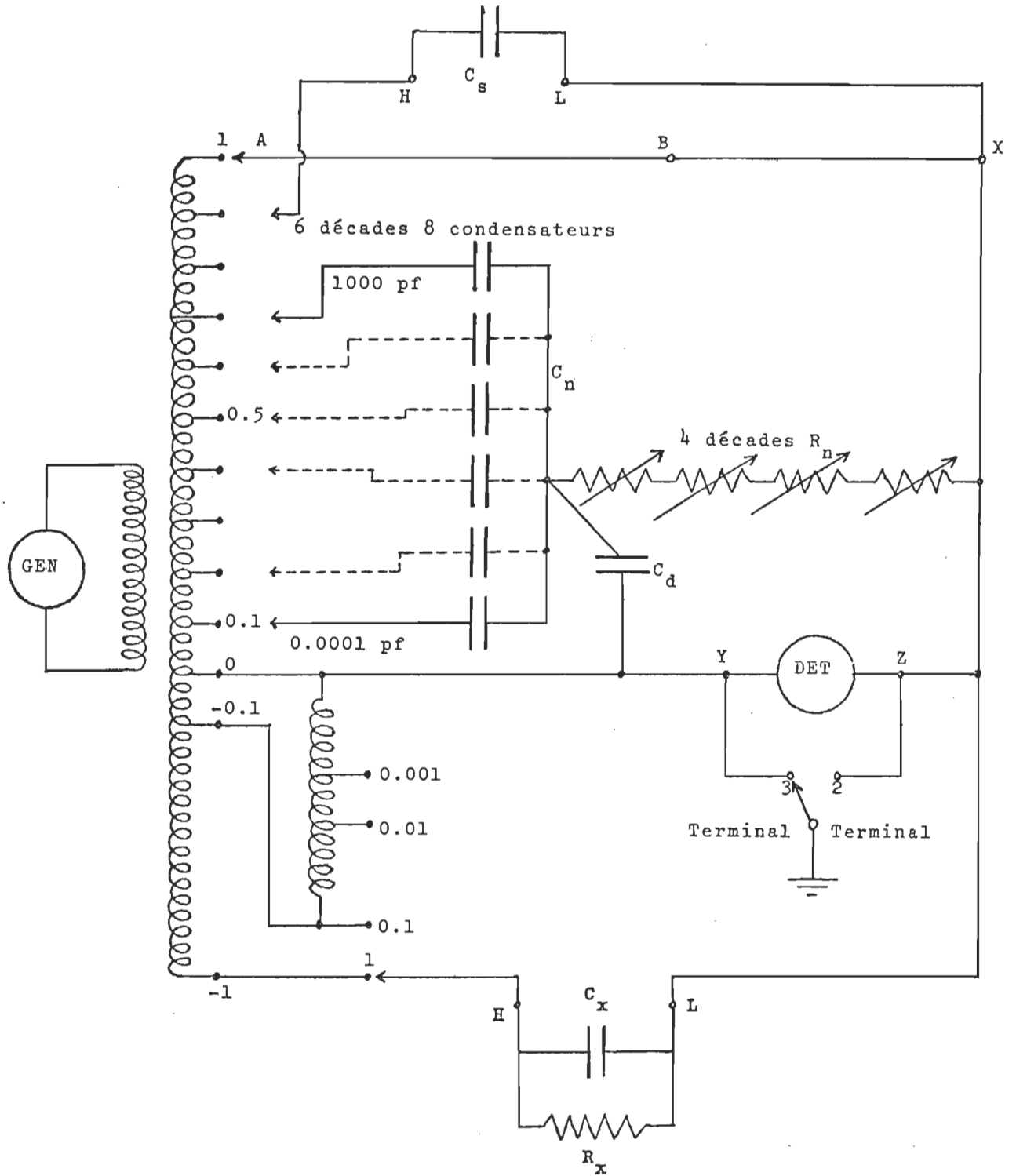


Figure 3.5: Diagramme schématique du pont de capacité à transformateur.

Cet agencement nous permet, lorsque notre condensateur inconnu C_x est connecté à la tension maximale sur l'enroulement du secondaire d'obtenir trois portées différentes de valeurs de capacité. Les différentes portées sont les suivantes:

1^{ère} portée: 0.001 pf à 1,000 pf

2^e portée: 0.0001 pf à 100 pf

3^e portée: 0.00001 pf à 10 pf

Comme les valeurs de capacité de nos cellules sont dans un domaine de 100 à 110 pf, un condensateur standard $C_s = 100$ pf est utilisé comme standard externe et la troisième portée est choisie comme capacité standard interne C_n . Cet agencement nous permet de prendre des lectures à quelques parties par million, ce qui nous donne amplement de précision.

La figure (3.6) illustre très schématiquement le fonctionnement de ce pont. L'alimentation est fournie par un générateur de fréquence audio qui permet d'opérer dans un intervalle de fréquences de 50 Hz à 10 KHz. Ici on l'a réglé à 1 KHz afin d'approcher la constante diélectrique statique. Un amplificateur est utilisé pour permettre la détection précise du zéro assisté d'un préamplificateur à haute impédance.

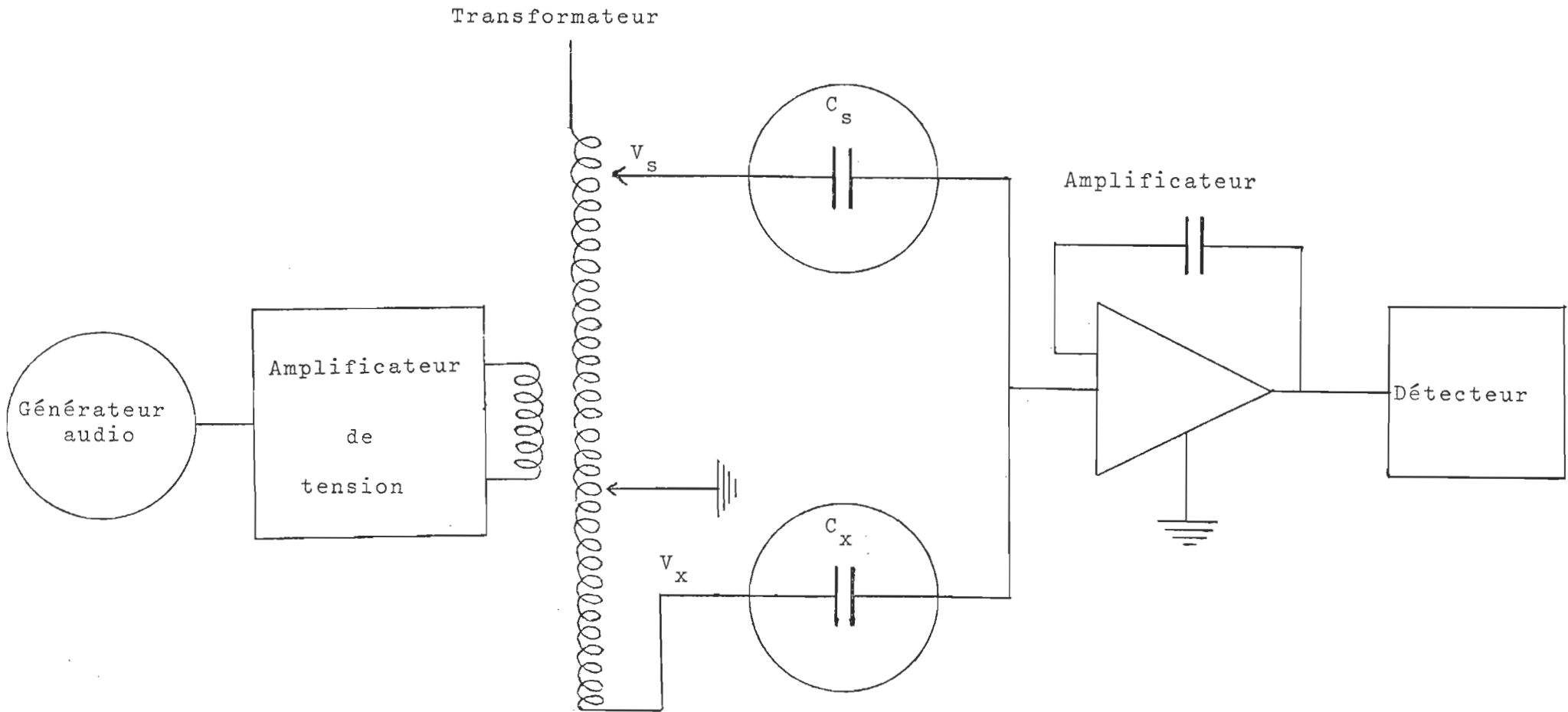


Figure 3.6: Diagramme schématique représentant le fonctionnement du pont de capacité à transformateur.

3.4 SYSTEME DE CONTROLE DE TEMPERATURE

Un contrôleur de température est utilisé afin de garder les cellules à température constante. Il s'agit du modèle CTC-1A de la compagnie Melabs.

Un oscillateur d'un kilocycle fournit un signal stable au circuit d'un pont à courant alternatif et à une des entrées d'un détecteur de phase. L'entrée et la sortie du pont sont comparées par le détecteur de phase et la différence de phase est utilisée pour produire un courant continu changeant de polarité suivant le sens de l'équilibre du pont. La sortie du détecteur est alors amplifiée par un amplificateur de courant continu afin de contrôler la sortie d'un rectificateur au silicone qui alimente les deux éléments chauffants d'une puissance totale de 1.5 KW.

Le pont est formé de deux résistances égales fixes, d'une résistance variable et d'une sonde de platine dont la résistance varie directement avec les changements de température du milieu ambiant. Aussitôt que la température du milieu fait varier légèrement la résistance de la sonde, il se produit un changement rapide de phase. Le détecteur de phase déclenche alors le système qui fournit aussitôt la puissance nécessaire aux éléments chauffants afin de rétablir l'équilibre du pont.

Lorsque ce contrôleur de température fonctionne dans des conditions optimums, la stabilité est en deçà de $\pm 0.002^{\circ}\text{C}$ à court terme et est en deçà de $\pm 0.007^{\circ}\text{C}$ à long terme. La température du bain a été ainsi maintenue à $30.10 \pm 0.02^{\circ}\text{C}$, les lectures ayant

été vérifiées à l'aide d'un thermomètre à immersion totale dont la calibration est certifiée par le National Bureau of standards des Etats-Unis d'Amérique.

3.5 LE CONDENSATEUR STANDARD DE REFERENCE

Un condensateur de la compagnie General Radio de type 1404-B d'une capacité de 100 pf sert de condensateur standard extérieur C_s au pont de capacité à transformateur. La capacité a été calibrée par le National Bureau of standards et mesure 100.0005 pf avec une précision d'une partie dans un million à une fréquence de 1KHz en autant que la température reste constante. Un appareil de contrôle de température du type arrêt-marche assure le maintien de la bonne température à l'intérieur d'une enceinte dans laquelle est située le condensateur standard. Une sonde permet la comparaison de la température intérieure et de celle indiquée sur l'appareil afin de chauffer l'air ambiant à l'aide d'ampoules de 40 watts.

3.6 LE DETECTEUR PRECIS DE PRESSION(D.P.P.)

Le détecteur précis de pression (D.P.P.), modèle 145-01 de Texas Instruments, est composé essentiellement d'un tube en quartz enroulé suivant une spirale. Ce tube hélicoïdal est situé sur l'axe central d'une capsule Bourdon dans laquelle on peut y maintenir une certaine pression de référence. Il est surmonté à son extrémité fermée d'un miroir plan sur lequel est dirigé un rayon lumineux; l'extrémité ouverte servant à l'introduction du gaz.

Un changement de pression à l'intérieur du tube hélicoïdal entraîne une rotation de celui-ci et par le fait même du miroir. Le faisceau réfléchi est dévié proportionnellement à la différence de pression sur une série de cellules photoélectriques donnant un signal qui, après amplification, entraîne un mécanisme permettant la lecture directe de la pression. Le tube est maintenu à une température constante de 44.1°C à l'intérieur de la capsule Bourdon. Le D.P.P. a une précision de $\pm 0.005 \text{ lb/po}^2$ sur une gamme de pression allant de 0 à 200 lb/po^2 .

3.7 CALIBRATION DU D.P.P.

Pour connaître la pression avec le plus d'exactitude possible, on monte en série avec le D.P.P. le référentiel de pression calibrée, modèle PPS-500 de Compudyne Corporation. La calibration du D.P.P. se fait par comparaison d'une masse connue précisément, appliquée sur une surface déterminée, avec la pression commune à l'instrument à calibrer et au référentiel de pression. Les masses connues sont appuyées sur un piston emboîté dans un cylindre avec un jeu de $5 \times 10^{-5} \text{ cm}$ seulement. Le gaz dont on veut mesurer la pression est dirigé dans une chambre de pression située sous le piston. La pression du gaz soulève le piston tant que l'équilibre n'est pas atteint avec les masses appliquées. De plus un mince filet de gaz s'infiltré dans le jeu qui existe entre le piston et le cylindre pour permettre au piston de glisser librement. Le cylindre étant fixé sur une table tournante, on fait alterner le sens de rotation de la table afin d'éviter l'effet d'entraînement que provoquerait un mouvement de rotation uni-

directionnel. Lorsque l'ensemble s'approche de l'équilibre, il se produit un mouvement oscillatoire entre la limite supérieure qui est un butoir de sécurité et la limite inférieure, c'est-à-dire la table tournante. Lorsque le piston se stabilise on compare la pression lue sur le D.P.P. et la valeur exacte correspondant aux masses employées. On corrige ainsi les lectures de pression avec une exactitude de l'ordre de 0.015%.

3.8 LE COMPRESSEUR MANUEL

Le compresseur de la compagnie High Pressure Equipment est formé d'un cylindre de volume intérieur de vingt centimètres cubes et pouvant résister à des pressions de 15,000 lb/po². Le principe de fonctionnement de cet appareil peut être suivi sur la figure (3.1). On injecte du gaz dans le compresseur par la valve d'admission. On ferme ensuite cette valve et on ouvre la valve de sortie conduisant aux cellules. Le piston est ensuite abaissé au moyen d'un bras de force compressant ainsi le gaz vers les cellules. On referme la valve de sortie et on recommence le cycle tant que la pression désirée n'est pas atteinte.

3.9 LE DETECTEUR DE FUITE

Le détecteur de fuite est un détecteur à spectromètre de masse sensible à l'hélium. Il est utilisé pour vérifier l'étanchéité du système. Le spectromètre de masse est constitué d'une source d'ions, d'un écran collecteur d'ions, d'un préamplificateur et d'une jauge de pression. Le tout est entouré d'un champ magnétique incorporé dans un bloc d'Alnico V.

Le spectromètre est relié à un système électronique indiquant le taux de fuite et un système de pompage maintenant une pression inférieure à 0.2 micron afin de déceler la moindre trace d'hélium à l'intérieur du spectromètre. Le gaz entrant dans la chambre d'ionisation est bombardé par des électrons créant ainsi des ions qui sont accélérés dans un champ magnétique sélectif. Les ions d'hélium 4 sont déviés de 90 degrés tandis que les autres le sont plus ou moins selon leur masse. Une fente mince permet aux ions d'hélium d'atteindre le collecteur. Celui-ci permet au système électronique de donner un signal proportionnel à la quantité d'hélium entrant dans l'appareil par unité de temps. Ce signal peut être lu sur un cadran ou encore perçu par un signal sonore.

Avec un tel système on peut utiliser deux méthodes différentes pour détecter les fuites. La première consiste à faire le vide, à l'aide de la pompe mécanique, dans la partie du montage à vérifier et d'asperger d'hélium les joints susceptibles de causer les fuites. La présence d'hélium dans le montage est immédiatement détectée par le spectromètre de masse.

L'autre méthode consiste à remplir d'hélium la partie du montage à vérifier, avec une pression d'environ 15,000 lb/po². On adapte ensuite une fuite standard au système de pompage du détecteur et on aspire les parties suspectes du montage avec la fuite standard. Le spectromètre de masse détecte la moindre particule d'hélium qui s'infiltré par cette fuite.

CHAPITRE IV

RESULTATS EXPERIMENTAUX

Afin de pouvoir évaluer le deuxième coefficient du viriel de la constante diélectrique $B_{\epsilon_{12}}$ avec précision, six différents mélanges furent constitués à partir de deux gaz: l'oxyde nitreux (N_2O) et l'argon (Ar). Le premier gaz utilisé, l'argon, de grade "prépurifié", est garanti avec une pureté minimale de 99.98% par la compagnie Matheson. L'analyse par spectromètre de masse de la compagnie Matheson, du deuxième gaz N_2O , donne les impuretés suivantes:

$O_2 \rightarrow 600 \text{ ppm}$; $CO_2 \rightarrow 3 \text{ ppm}$

$N_2 \rightarrow 2,000 \text{ ppm}$; eau $\rightarrow 35 \text{ ppm}$

$NO-NO_2 \rightarrow 0.5 \text{ ppm}$; $CCl_4 \rightarrow 0.2 \text{ ppm}$

composés du chlore $\rightarrow 1 \text{ ppm}$

Ces deux gaz sont d'abord mélangés dans un petit cylindre avant d'être introduits dans les cellules.

4.1 CALIBRATION DU DETECTEUR PRECIS DE PRESSION (D.P.P.)

Le référentiel de pression calibrée décrit à la section (3.7) nous permet de connaître avec plus d'exactitude la pression du gaz lue sur le (D.P.P.). Les corrections ΔP à apporter aux différentes pressions de 10 à 190 lb/po² sont données aux tableaux (4.1) et (4.2) pour les deux capsules qui ont été utilisées au cours des expériences. Ces valeurs ont été portées sur graphiques afin d'avoir des corrections plus uniformisées en évitant les légères fluctuations qui peuvent se produire lors des manipulations effectuées durant l'expérience. Les courbes de corrections correspondant aux deux capsules Bourdon sont représentées aux figures (4.1) et (4.2).

4.2 MESURES DE A_{ϵ} , DE B_p ET DE B_{p12}

L'évaluation du premier coefficient du viriel de la constante diélectrique A_{ϵ} se trouve par l'ordonnée à l'origine du graphique de $[(\epsilon-1)/(\epsilon+2)]RT/P$ en fonction de P/RT tel que stipulé à la section (2.1). Les diverses pressions auxquelles ont été soumises les cellules A et B ainsi que les lectures de capacité correspondantes, sont indiquées dans les tableaux (4.3) à (4.14) inclusivement. Chaque tableau est identifié à un mélange par la fraction molaire x de N_2O . Celle-ci a été déterminée avec précision à la suite de l'évaluation de A_{ϵ} , en transposant l'équation (9) formulée dans l'introduction, de la façon suivante:

$$x = \frac{A_{\epsilon} - A_{\epsilon_1}}{A_{\epsilon_2} - A_{\epsilon_1}} \quad (4.1)$$

TABLEAU 4.1

Corrections à ajouter aux pressions lues sur le D.P.P. pour les mélanges à 22% et 46% de N_2O .

Pression (P) (lb/po ²)	Correction (ΔP) (± 0.005 lb/po ²)	Pression (P) (lb/po ²)	Correction (ΔP) (± 0.005 lb/po ²)
185	+0.943	95	+0.026
180	+0.850	90	+0.039
175	+0.776	85	+0.017
170	+0.700	80	-0.024
165	+0.620	75	-0.040
160	+0.554	70	-0.056
155	+0.494	65	-0.076
150	+0.445	60	-0.081
145	+0.396	55	-0.084
140	+0.339	50	-0.094
135	+0.293	45	-0.098
130	+0.248	40	-0.096
125	+0.188	35	-0.098
120	+0.123	30	-0.096
115	+0.062	25	-0.090
110	+0.037	20	-0.075
105	+0.026	15	-0.058
100	+0.030	10	-0.037

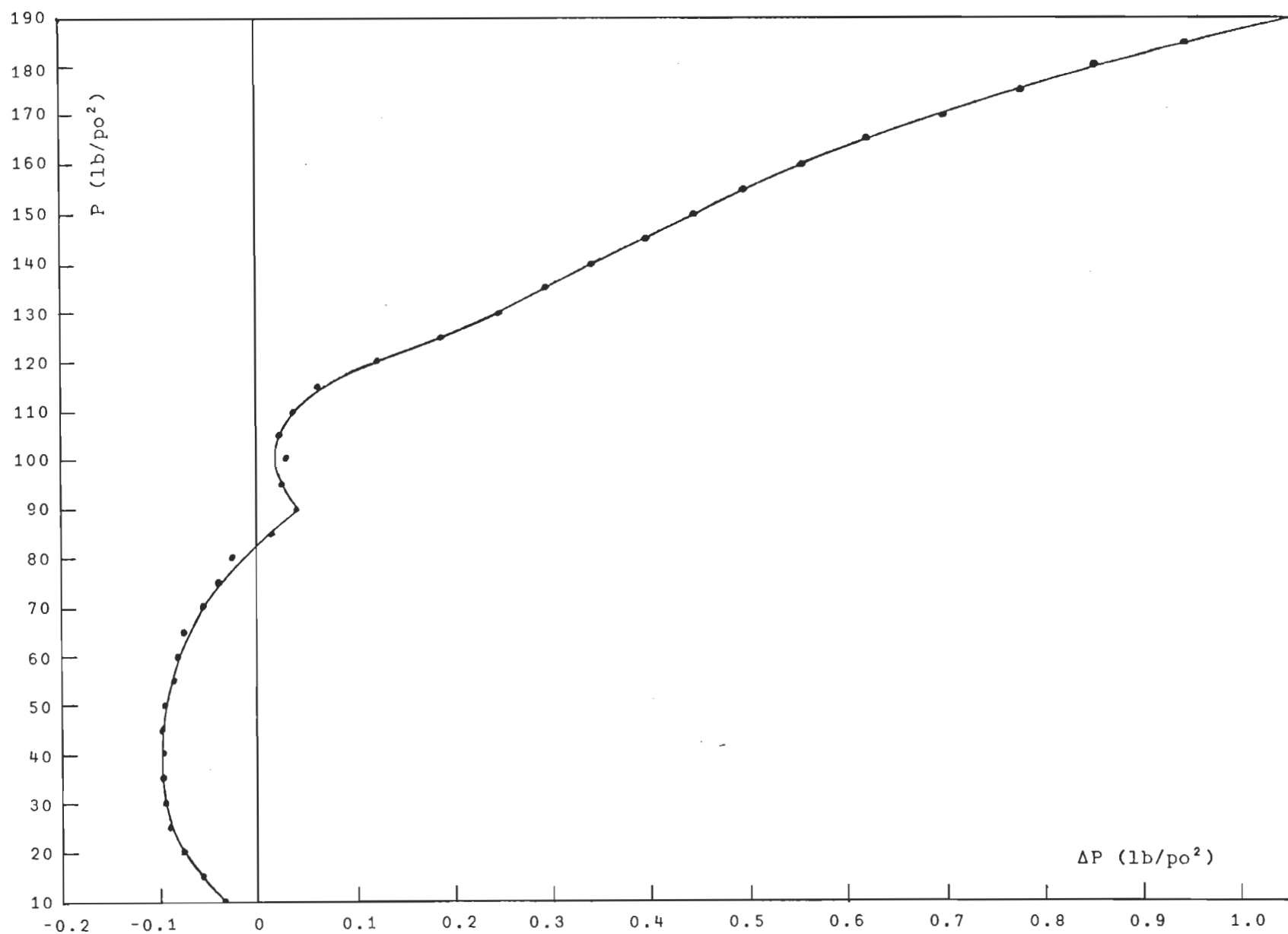


Figure 4.1: Graphique de P en fonction de ΔP pour les mélanges à 22% et 46% de N_2O .

TABLEAU 4.2

Corrections à ajouter aux pressions lues sur le D.P.P. pour les mélanges à 8%, 16%, 33% et 66% de N₂O

Pression (P) (lb/po ²)	Correction (ΔP) (±0.005 lb/po ²)	Pression (P) (lb/po ²)	Correction (ΔP) (±0.005 lb/po ²)
190	+0.488	95	-0.394
185	+0.415	90	-0.413
180	+0.315	85	-0.410
175	+0.280	80	-0.413
170	+0.198	75	-0.413
165	+0.108	70	-0.415
160	+0.078	65	-0.395
155	+0.033	60	-0.395
150	-0.023	55	-0.398
145	-0.068	50	-0.358
140	-0.125	45	-0.340
135	-0.168	40	-0.318
130	-0.203	35	-0.288
125	-0.238	30	-0.258
120	-0.270	25	-0.235
115	-0.313	20	-0.180
110	-0.338	15	-0.143
105	-0.368	10	-0.100
100	-0.388		

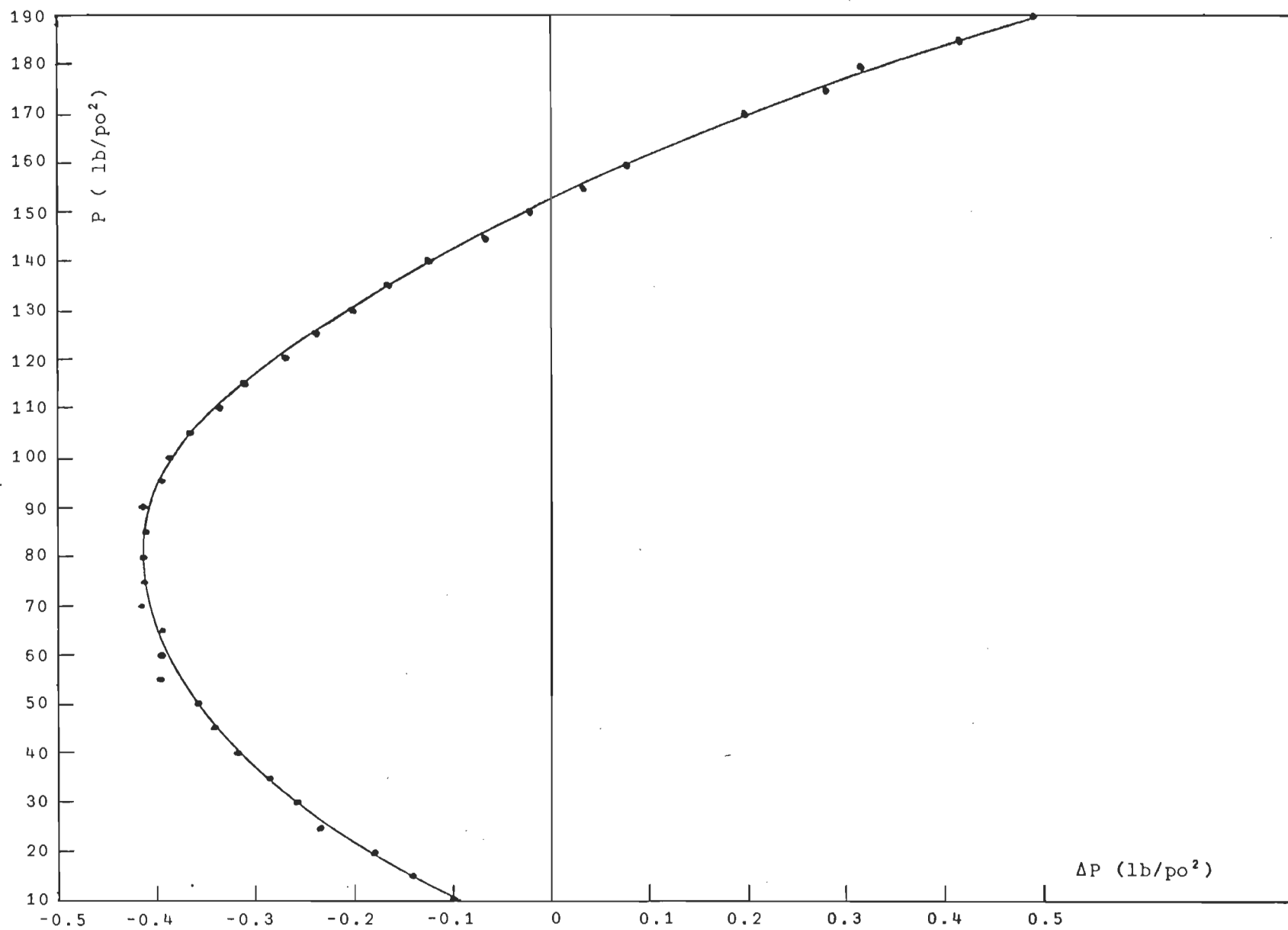


Figure 4.2: Graphique de P en fonction de ΔP pour les mélanges à 8%, 16%, 33% et 66% de N_2O . 49

où $A_{\epsilon_1} = 4.1397 \text{ cm}^3/\text{mole}$ pour l'argon⁹ et $A_{\epsilon_2} = 8.314 \text{ cm}^3/\text{mole}$ pour le N_2O ⁶

Les valeurs de $[(\epsilon-1)/(\epsilon+2)]RT/P$ qui sont portées en ordonnée ont été calculées en prenant la moyenne des valeurs des deux cellules, lesquelles se distinguent par un écart moyen de 0.03%. La pression P, après avoir été calibrée, a été transformée en atmosphère en la multipliant par 0.068046 atm/lb/po² alors que la constante RT a été calculée pour la température de 30.10°C comme suit:

$$82.057 \frac{\text{atm.litre}}{\text{mole } ^\circ\text{K}} \times (273.15 + 30.10)^\circ\text{K} = 24,883.785 \frac{\text{atm.litre}}{\text{mole}}$$

Les coordonnées des points expérimentaux ainsi recueillies, sont confrontées avec neuf polynômes différents par la méthode des moindres carrés. Les écarts aux différents points expérimentaux ainsi que la déviation standard de chacun des polynômes ont été soigneusement analysés. Le polynôme $y = A + Bx$ qui a été retenu est celui qui représente le mieux l'équation (2.4) sur laquelle on se base pour l'évaluation de A_ϵ et de B_p .

Utilisant les paramètres A et B de chacun des mélanges que l'on retrouve au tableau (4.15), on a construit les graphiques de $[(\epsilon-1)/(\epsilon+2)]RT/P$ en fonction de P/RT , à l'aide du traceur de courbe # 9862-A de la compagnie Hewlett Packward. On a ainsi, grâce à la méthode des moindres carrés, la courbe s'ajustant le mieux aux différents points expérimentaux. On peut examiner l'allure de ces courbes aux figures (4.3) à (4.8) intercallées entre les tableaux (4.3) à (4.14).

TABLEAU 4.3

Mesures de pressions et de capacités servant à l'évaluation de A_c et de B_p .

Fraction molaire x de N_2O : 0.0843		Série A12
Pression calibrée	Capacité cellule A	Capacité cellule B
P (± 0.005 lb/po ²)	C (± 0.00001 pf)	C (± 0.00001 pf)
180.303	100.66225	100.91816
165.150	100.60503	100.86072
149.979	100.54775	100.80344
134.847	100.49082	100.74634
119.746	100.43422	100.68952
104.633	100.37757	100.63272
89.599	100.32145	100.57651
74.616	100.26545	100.52043
59.618	100.20966	100.46447
44.667	100.15413	100.40877

TABLEAU 4.4

Mesures de pressions et de capacités servant à l'évaluation de A_e et de B_p .

Fraction molaire x de N_2O : 0.0843		Série A13
Pression calibrée	Capacité cellule A	Capacité cellule B
P ($\pm 0.005 \text{ lb/po}^2$)	C ($\pm 0.00001 \text{ pf}$)	C ($\pm 0.00001 \text{ pf}$)
189.106	100.69562	100.95172
180.334	100.66254	100.91855
165.161	100.60523	100.86112
149.975	100.54791	100.80368
134.847	100.49095	100.74658
119.744	100.43435	100.68975
104.418	100.37688	100.63227
89.604	100.32158	100.57673
74.594	100.26545	100.52054
59.619	100.20972	100.46464
44.665	100.15414	100.40891

TABLEAU 4.5

Mesures de pressions et de capacités servant à l'évaluation de A_{ϵ} et de B_p .

Fraction molaire x de N_2O : 0.0843		Série A14	
Pression calibrée	Capacité cellule A	Pression calibrée	Capacité cellule B
P (± 0.005 lb/po ²)	C (± 0.00001 pf)	P (± 0.005 lb/po ²)	C (± 0.00001 pf)
180.322	100.91850	190.453	100.70074
165.141	100.86101	175.270	100.64333
149.982	100.80370	160.082	100.58606
134.837	100.74654	144.937	100.52888
119.729	100.68972	129.797	100.47195
104.641	100.63314	114.690	100.41535
89.587	100.57671	99.622	100.35887
74.199	100.51912	84.582	100.30274
59.614	100.46466	69.590	100.24675
44.667	100.40895	54.619	100.19908
		39.681	100.13557

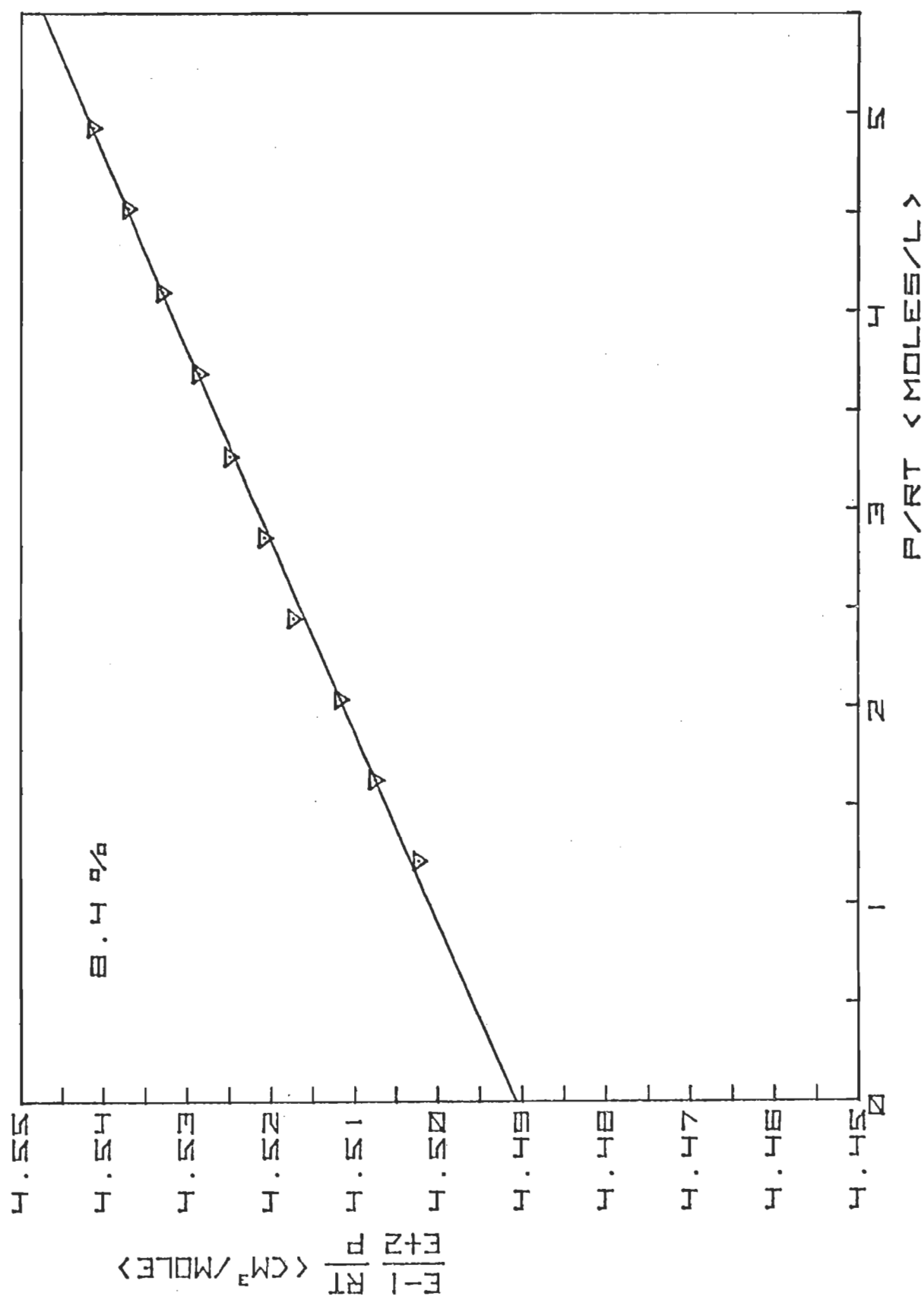


Figure 4.3: $[(\epsilon-1)/(\epsilon+2)]RT/P$ en fonction de P/RT pour le mélange avec 8.43% de N_2O .

TABLEAU 4.6

Mesures de pressions et de capacités servant à l'évaluation de A_ϵ et de B_p .

Fraction molaire x de N_2O : 0.1598		Série A10
Pression calibrée	Capacité cellule A	Capacité cellule B
P ($\pm 0.005 \text{ lb/po}^2$)	C ($\pm 0.00001 \text{ pf}$)	C ($\pm 0.00001 \text{ pf}$)
190.508	100.75314	100.00921
175.290	100.69112	100.94722
160.095	100.62946	100.88537
144.939	100.56794	100.82375
129.806	100.50683	100.76246
114.712	100.44605	100.70153
99.623	100.38541	100.64073
84.600	100.32522	100.58038
69.588	100.26513	100.52018
54.609	100.20537	100.46028
39.678	100.14593	100.40072

TABLEAU 4.7

Mesures de pressions et de capacités servant à l'évaluation de A_c et de B_p .

Fraction molaire x de N_2O : 0.1598		Série A11
Pression calibrée	Capacité cellule A	Capacité cellule B
P ($\pm 0.005 \text{ lb/po}^2$)	C ($\pm 0.00001 \text{ pf}$)	C ($\pm 0.00001 \text{ pf}$)
180.375	100.71183	100.96781
165.151	100.64987	100.90576
149.989	100.58842	100.84417
134.859	100.52723	100.78275
119.742	100.46627	100.72171
104.643	100.40557	100.66084
89.597	100.34526	100.60043
74.599	100.28513	100.54015
59.605	100.22533	100.48017
44.681	100.16584	100.42058

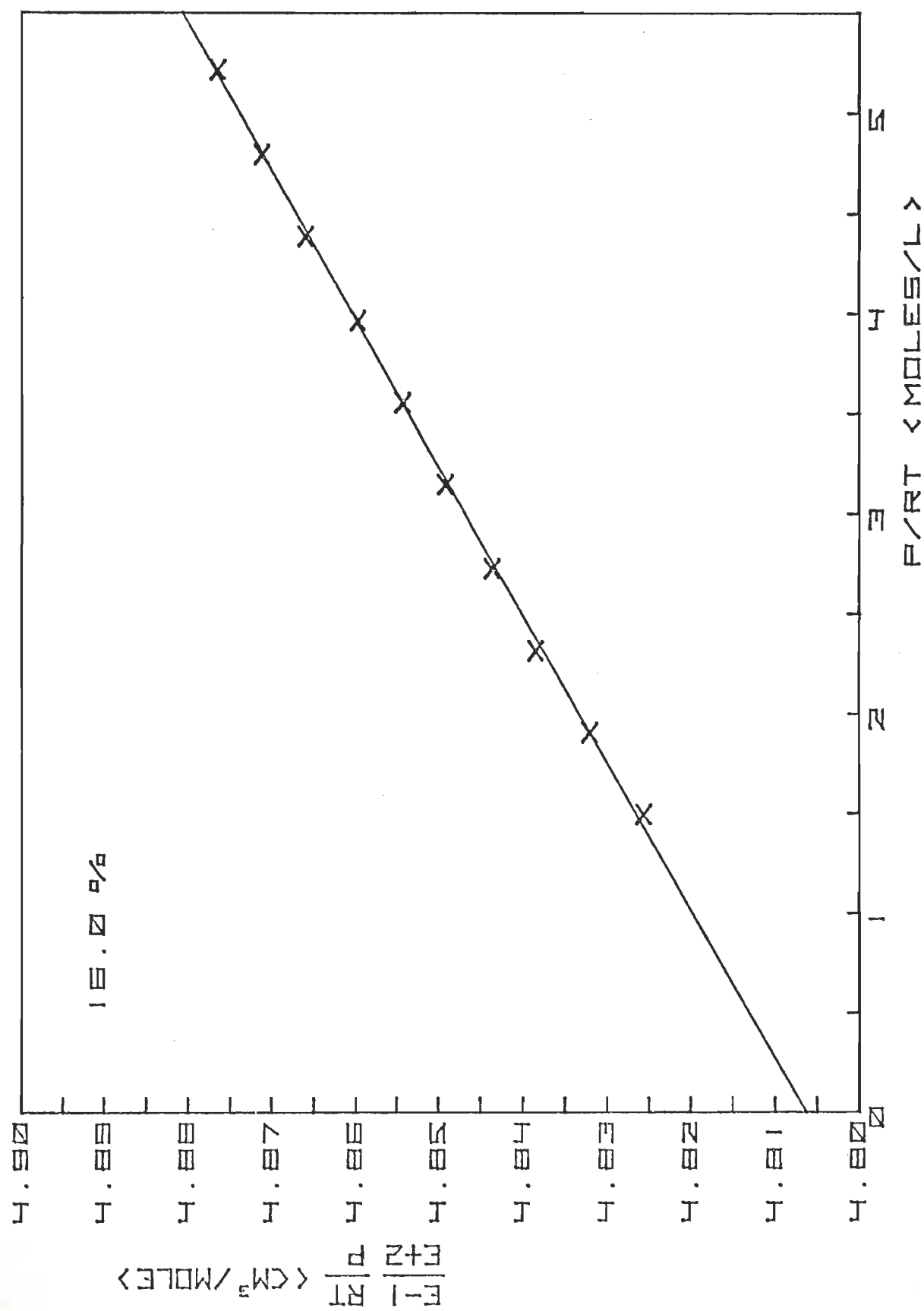


Figure 4.4: $[(\epsilon-1)/(\epsilon+2)]RT/P$ en fonction de P/RT pour le mélange avec 15.98% de N_2O .

TABLEAU 4.8

Mesures de pressions et de capacités servant à l'évaluation de A_ϵ et de B_p .

Fraction molaire x de N_2O : 0.2225		Série A1
Pression calibrée	Capacité cellule A	Capacité cellule B
P ($\pm 0.005 \text{ lb/po}^2$)	C ($\pm 0.00001 \text{ pf}$)	C ($\pm 0.00001 \text{ pf}$)
174.295	100.88122	101.29394
165.610	100.84381	101.25643
155.511	100.80042	101.21283
145.434	100.75712	101.16935
135.322	100.71378	101.12586
125.207	100.67056	101.08245
115.080	100.62735	101.03908
105.049	100.58464	100.99627
95.053	100.54221	100.95363
80.012	100.47844	100.88959
64.934	100.41475	100.82567
49.923	100.35155	100.76225

TABLEAU 4.9

Mesures de pressions et de capacités servant à l'évaluation de A_{ϵ} et de B_p .

Fraction molaire x de N_2O : 0.2225		Série A2
Pression calibrée	Capacité cellule A	Capacité cellule B
P ($\pm 0.005 \text{ lb/po}^2$)	C ($\pm 0.00001 \text{ pf}$)	C ($\pm 0.00001 \text{ pf}$)
185.029	100.92711	101.34013
175.006	100.88390	101.29671
165.040	100.84115	101.25375
155.034	100.79807	101.21057
145.030	100.75517	101.16744
135.006	100.71227	101.12437
125.032	100.66956	101.08153
115.008	100.62682	101.03861
105.018	100.58433	100.99595
95.020	100.54184	100.95337
85.027	100.49943	100.91082
74.999	100.45699	100.86822
65.023	100.41488	100.82588
55.005	100.37269	100.78354
45.005	100.33065	100.74134

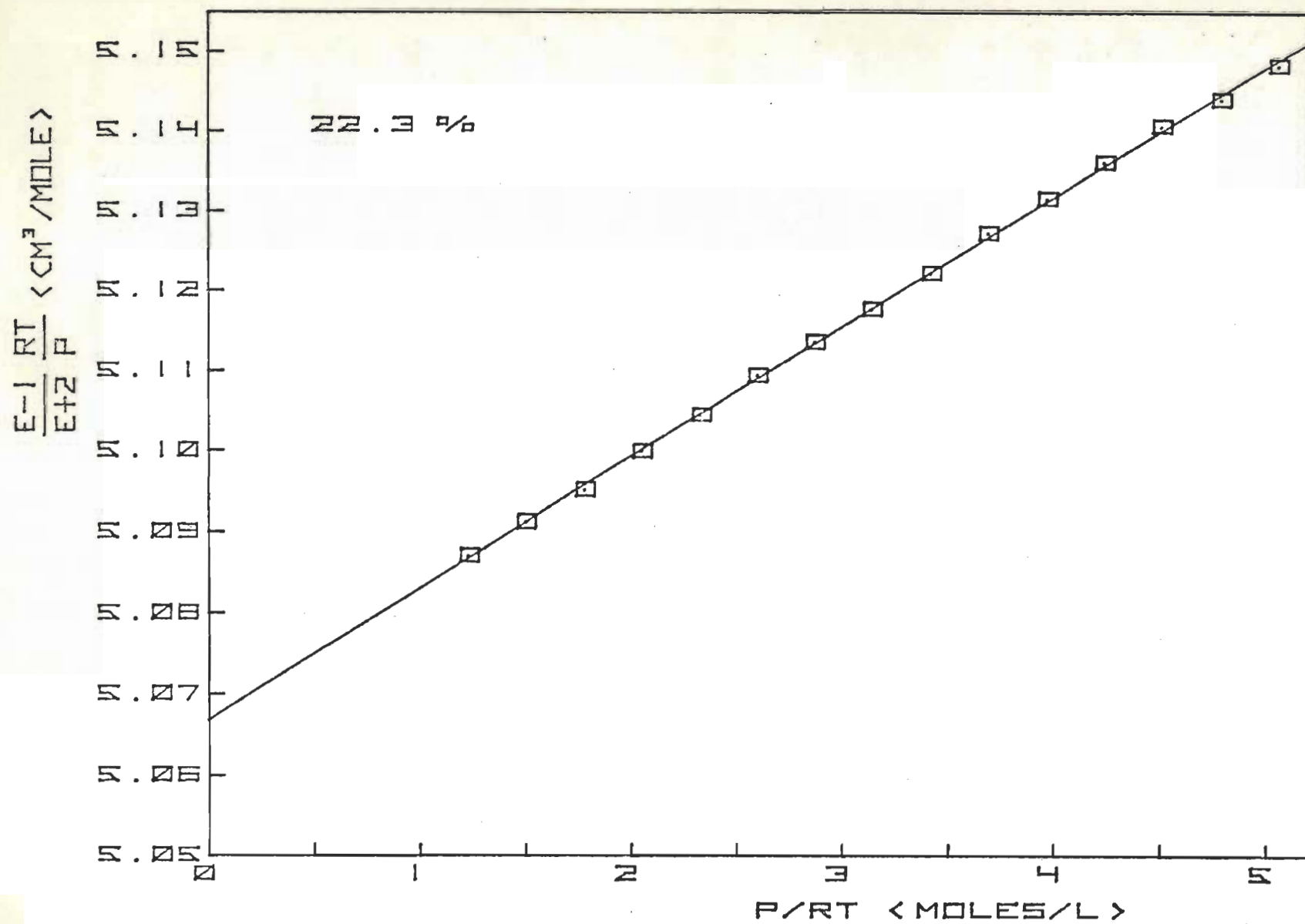


Figure 4.5: $[(\epsilon-1)/(\epsilon+2)]RT/P$ en fonction de P/RT pour le mélange avec 22.25% de N_2O .

TABLEAU 4.10

Mesures de pressions et de capacités servant à l'évaluation de A_{ϵ} et de B_p .

Fraction molaire x de N_2O : 0.3267		Série A8
Pression calibrée	Capacité cellule A	Capacité cellule B
P ($\pm 0.005 \text{ lb/po}^2$)	C ($\pm 0.00001 \text{ pf}$)	C ($\pm 0.00001 \text{ pf}$)
190.530	100.86916	101.12882
175.270	100.79685	101.05637
160.073	100.72527	100.98465
144.939	100.65412	100.91337
129.788	100.58317	100.84229
114.697	100.51287	100.77178
99.634	100.44292	100.70171
84.583	100.37335	100.63193
69.593	100.30426	100.56266
54.610	100.23551	100.49374
39.592	100.16686	100.42503

TABLEAU 4.11

Mesures de pressions et de capacités servant à l'évaluation de A_ϵ et de B_p .

Fraction molaire x de N_2O : 0.3267		Série A9
Pression calibrée	Capacité cellule A	Capacité cellule B
P ($\pm 0.005 \text{ lb/po}^2$)	C ($\pm 0.00001 \text{ pf}$)	C ($\pm 0.00001 \text{ pf}$)
180.359	100.82304	101.07941
165.162	100.75116	101.00741
150.002	100.67975	100.93595
134.854		100.86473
119.713	100.53813	100.79392
104.687	100.46826	100.72392
89.578	100.39828	100.65378
74.589	100.32905	100.58437
59.618	100.26027	100.51545
44.661	100.19172	100.44673

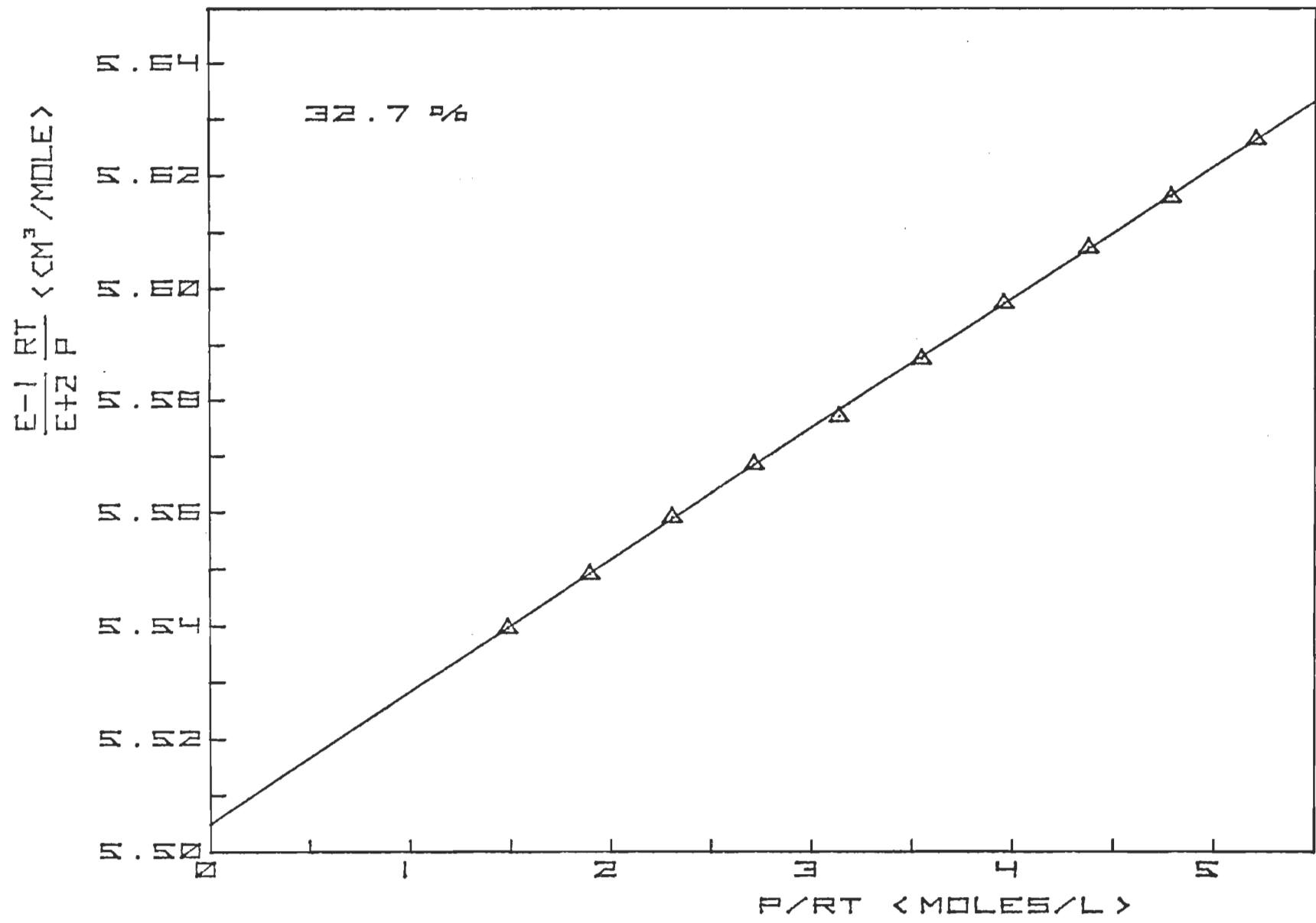


Figure 4.6: $[(\epsilon-1)/(\epsilon+2)]RT/P$ en fonction de P/RT pour le mélange avec 32.67% de N_2O .

TABLEAU 4.12

Mesures de pressions et de capacités servant à l'évaluation de A_{ϵ} et de B_p .

Fraction molaire x de N_2O : 0.4591		Série A3
Pression calibrée	Capacité cellule A	Capacité cellule B
P (± 0.005 lb/po ²)	C (± 0.00001 pf)	C (± 0.00001 pf)
185.998	101.09734	101.51138
175.789	101.04344	101.45722
165.655	100.99017	101.40366
155.519	100.93684	101.35016
135.294	100.83116	101.24393
125.248	100.77882	101.19144
115.092	100.72619	101.13854
85.066	100.57157	100.98334
74.992	1+0.52014	100.93165
64.937	100.46879	100.88020
49899	100.39256	100.80362
39.905	100.34211	100.75286

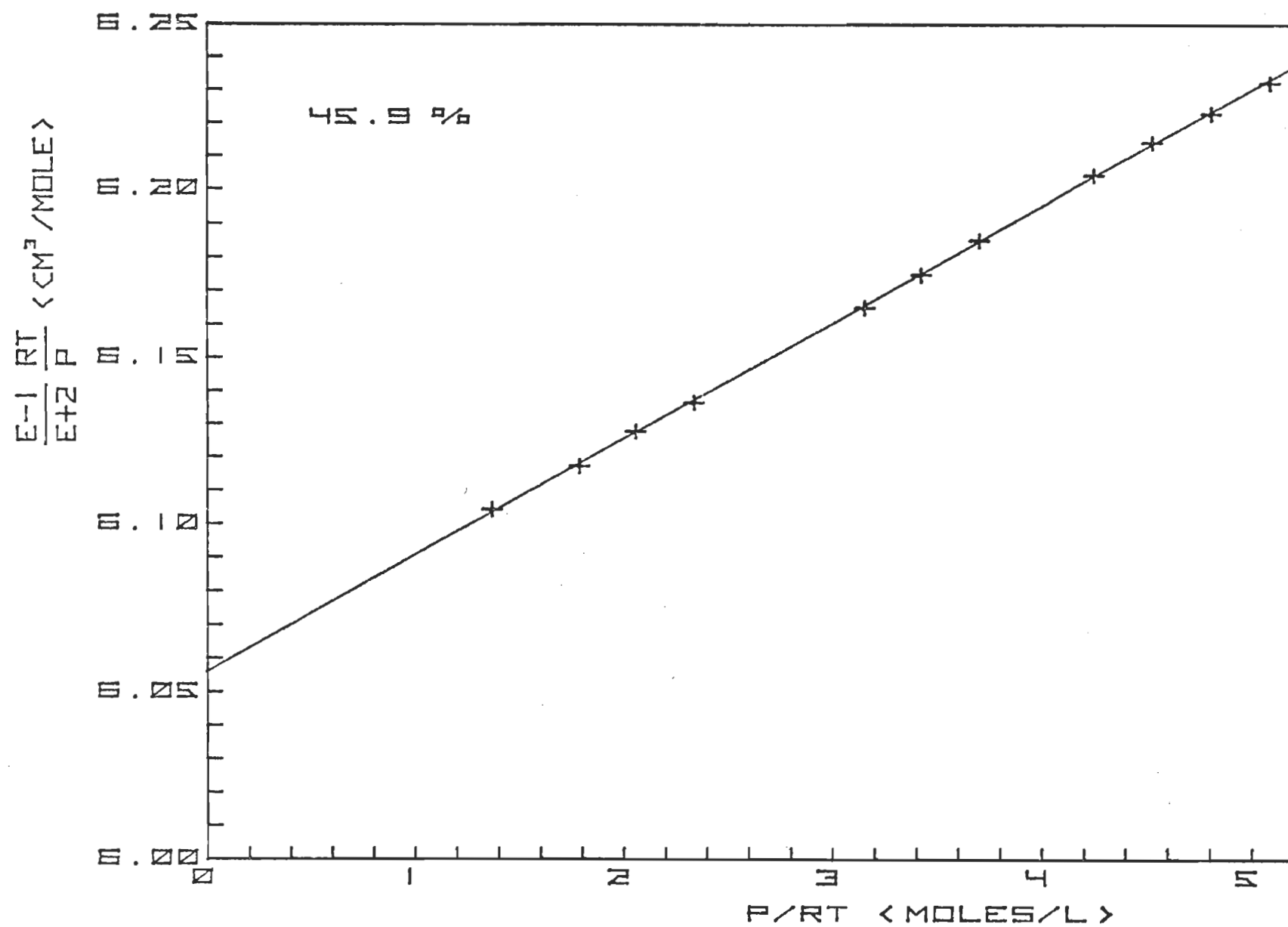


Figure 4.7: $[(\epsilon-1)/(\epsilon+2)]RT/P$ en fonction de P/RT pour le mélange avec 45.91% de N_2O .

TABLEAU 4.13

Mesures de pressions et de capacités servant à l'évaluation de A_{ϵ} et de B_p .

Fraction molaire x de N_2O : 0.6575		Série A6
Pression calibrée	Capacité cellule A	Capacité cellule B
P ($\pm 0.005 \text{ lb/po}^2$)	C ($\pm 0.00001 \text{ pf}$)	C ($\pm 0.00001 \text{ pf}$)
185.413	101.11210	101.20176
175.295	101.04962	101.13926
165.168	100.98744	101.07692
149.993	100.89474	100.98424
134.841	100.80285	100.89226
119.740	100.71214	100.80142
104.627	100.62178	100.71099
89.589	100.53274	100.62185
74.593	100.44446	100.53351
59.615	100.35693	100.44591
44.660	100.27023	100.35910

TABLEAU 4.14

Mesures de pressions et de capacités servant à l'évaluation de A_ϵ et de B_p .

Fraction molaire x de N_2O : 0.6575		Série A7
Pression calibrée	Capacité cellule A	Capacité cellule B
P (± 0.005 lb/po ²)	C (± 0.00001 pf)	C (± 0.00001 pf)
189.938	101.15985	101.11177
185.419	101.13192	101.08381
170.224	101.03823	100.99023
155.037	100.94532	100.89725
139.855	100.85297	100.80505
124.769	100.76193	100.71397
109.661	100.67154	100.62359
94.606	100.58214	100.53424
79.587	100.49351	100.44563
64.596	100.40577	100.35788
49.640	100.31878	100.27096

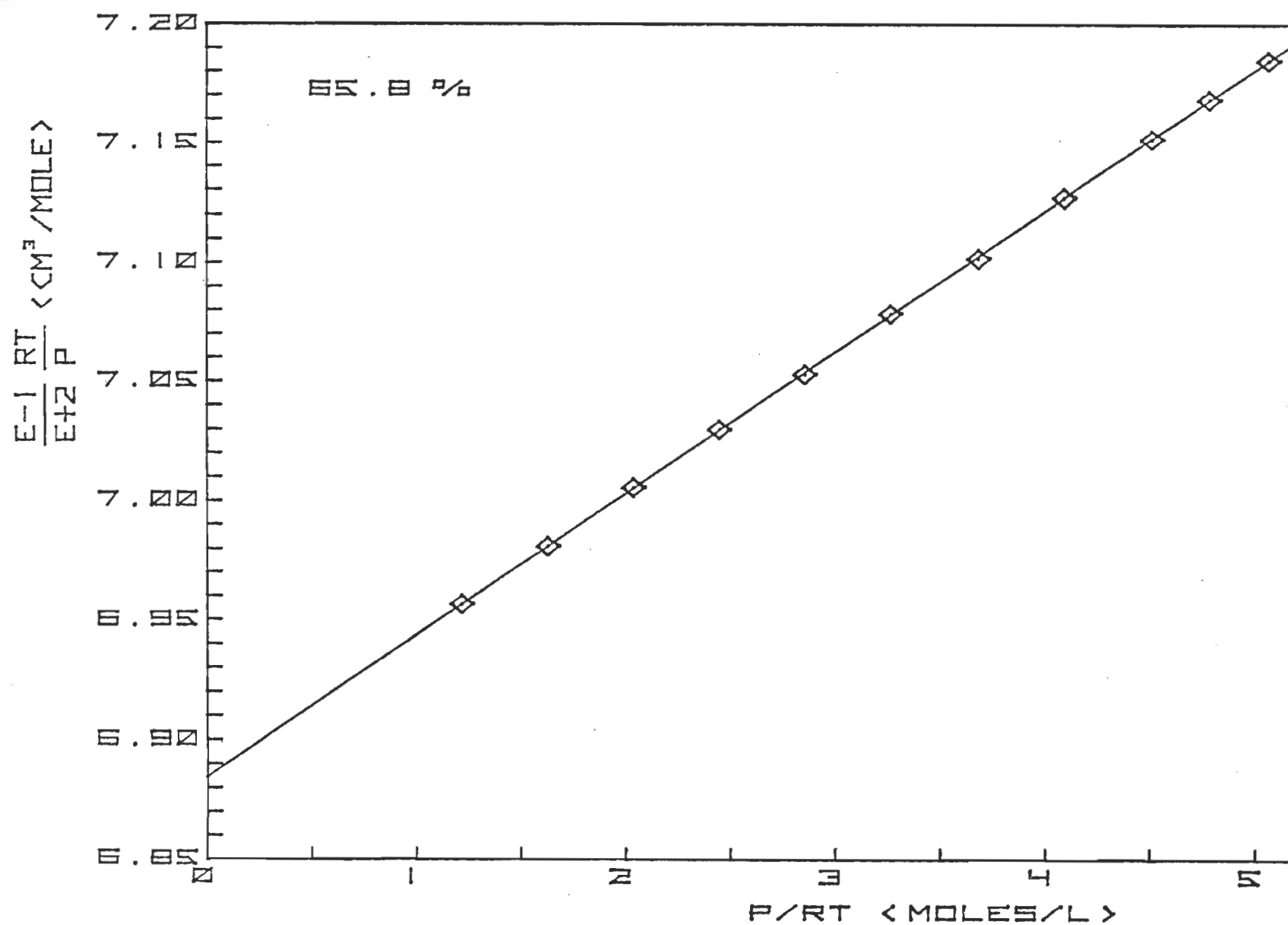


Figure 4.8: $[(\epsilon-1)/(\epsilon+2)]RT/P$ en fonction de P/RT pour le mélange avec 65.75% de N_2O .

TABLEAU 4.15

Les paramètres du polynôme $y = A + Bx$ déterminés par la méthode des moindres carrés, servant à l'évaluation de A_e et de B_p pour les différents mélanges.

Fraction molaire x de N_2O	Série	Cellule A		Cellule B	
		$A \rightarrow (A_e)$	$B \rightarrow (m)$	$A \rightarrow (A_e)$	$B \rightarrow (m)$
0.0843	A12	4.4881 ± 0.0022	108.2 ± 6.8	4.4933 ± 0.0013	98.4 ± 4.0
	A13	4.4887 ± 0.0030	108.4 ± 8.6	4.4939 ± 0.0018	99.1 ± 5.2
	A14	4.4897 ± 0.0023	106.5 ± 6.4	4.4952 ± 0.0018	96.7 ± 5.5
0.1598	A10	4.8042 ± 0.0020	139.5 ± 5.7	4.8084 ± 0.0011	131.2 ± 3.0
	A11	4.8059 ± 0.0025	137.2 ± 7.5	4.8081 ± 0.0018	131.5 ± 5.6
0.2225	A1	5.0699 ± 0.0012	159.4 ± 3.5	5.0698 ± 0.0018	157.5 ± 5.3
	A2	5.0667 ± 0.0012	163.8 ± 3.5	5.0672 ± 0.0009	160.3 ± 2.8
0.3267	A8	5.4978 ± 0.0014	245.4 ± 4.0	5.5121 ± 0.0012	220.7 ± 3.3
	A9	5.5003 ± 0.0026	246.1 ± 8.1	5.5039 ± 0.0018	236.8 ± 5.4
0.4591	A3	6.0562 ± 0.0018	346.2 ± 5.2	6.0560 ± 0.0014	347.0 ± 4.0
0.6575	A6	6.8835 ± 0.0013	593.1 ± 3.7	6.8852 ± 0.0011	590.8 ± 3.2
	A7	6.8853 ± 0.0018	588.3 ± 5.0	6.8827 ± 0.0012	594.5 ± 3.4

Les valeurs de A_e correspondant aux paramètres A du tableau (4.15), sont reportées au tableau de synthèse (4.37).

Au tableau (4.16) on retrouve les valeurs théoriques et expérimentales de B_p pour les six mélanges. Les valeurs expérimentales ont été déterminées par l'équation (2.5), où la pente à l'origine m est représentée ici par le paramètre B . Les valeurs théoriques ont été calculées en se servant de l'équation (11) développée dans l'introduction. Tel que stipulé à la section (2.2), les valeurs de $B_{p_{ij}}$ expérimentales ont été trouvées à l'aide du graphique de B_p en fonction de $(1-x)$ reproduit à la figure (4.9). Les valeurs théoriques de $B_{p_{ij}}$ ont été calculées en se servant de l'équation (12) énoncée dans l'introduction. Les paramètres du potentiel utilisés dans le calcul de $B_{p_{ij}}$ théorique ainsi que les valeurs théoriques et expérimentales de $B_{p_{ij}}$ sont rassemblés au tableau (4.17).

4.3 MESURE DU RAPPORT DE DENSITE R_d

L'expérience a été exécutée selon le procédé de la section (2.5). On a obtenu en moyenne une valeur $\delta = 0.003$ selon la formule (2.21). Si on utilise cette valeur dans l'équation (2.22), on obtient $R_d = 0.24998$. On peut donc utiliser $R_d = \frac{1}{4}$ avec une certitude de deux parties dans cent milles.

TABLEAU 4.16

Deuxième coefficient du viriel de la pression pour différents mélanges de N_2O -Ar

Fraction molaire x de N_2O	Théorique	Expérimental
	B_p (cm^3/mole)	
0.0000	- 17.1	
0.0843	- 22.9	- 22.4 \pm 1.4
0.1598	- 28.7	- 27.4 \pm 1.1
0.2225	- 33.9	- 30.9 \pm 0.8
0.3267	- 43.2	- 42.1 \pm 1.1
0.4591	- 56.5	- 55.6 \pm 0.8
0.6575	- 79.4	- 83.5 \pm 0.6
1.0000	- 127	-119.7 \pm 1.2

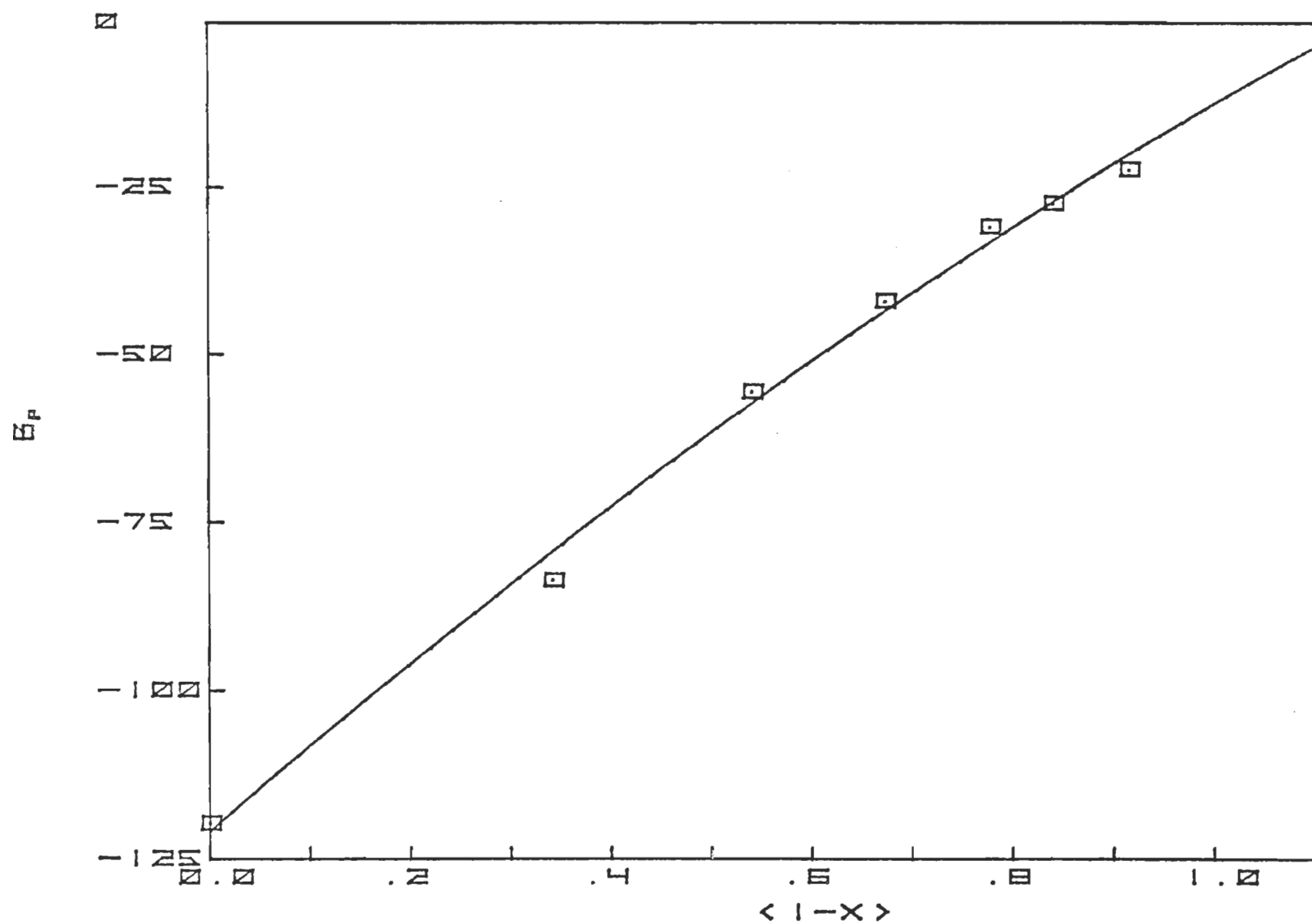


Figure 4.9: Deuxième coefficient du viriel de la pression B_p en fonction de la fraction molaire $(1-x)$ de l'argon pour les mélanges N_2O -Ar à 30.1 °C.

TABLEAU 4.17

Les paramètres du potentiel et les coefficients du viriel de la pression de N_2O , de l'argon et du mélange N_2O -Ar à une température de $30.10^\circ C$.

			Théorique	Expérimental
GAZ	R_0 ($Å^\circ$)	ϵ_0/k ($^\circ K$)	$B_{p_{ij}}$ ($cm^3/mole$)	
N_2O	3.802 ^a	235.5 ^a	- 127 ^b	- 119.7 ^b
Ar	3.418 ^c	124 ^c	- 17.13	- 12.5
N_2O -Ar	3.610	170.9	- 49.85	- 56.8

a: réf. 4

b: réf. 6

c: réf. 3

4.4 MESURES DE B_ϵ ET DE C_ϵ

Pour l'évaluation du deuxième et du troisième coefficients du viriel de la constante diélectrique B_ϵ et C_ϵ , on applique la méthode de l'expansion cyclique décrite à la section (2.3). Les résultats obtenus à partir de cette méthode sont répartis en trois tableaux et un graphique pour chacun de nos six mélanges. Les différentes lectures de capacité C effectuées sur chacune de nos cellules, sont compilées dans les deux premiers tableaux. Les paramètres f_i et Δf_i qui en découlent sont, après en avoir fait la moyenne sur les deux cellules, inscrits dans un troisième tableau. L'écart observé entre les deux cellules est en moyenne de 0.02% pour les paramètres f_i et de 10% pour les paramètres Δf_i . Ces paramètres servent finalement à la réalisation du graphique de Δf_i en fonction de f_i qui nous permettra par la suite de déterminer les coefficients du viriel B_ϵ et C_ϵ .

Dans le troisième tableau, on remarque en dernière colonne, un chiffre indiquant le poids attribué aux différents points expérimentaux afin d'assurer l'uniformité des incertitudes relatives. En effet, travaillant avec des pressions très variées, il en résulte des incertitudes passablement différentes. Les poids sont déterminés en proportion inverse du rapport de l'incertitude de chaque point expérimental avec celui qui a la plus grande incertitude. Ce poids représente le nombre de duplicata requis lors de la soumission des coordonnées Δf_i et f_i à la méthode des moindres carrés.

L'ensemble des résultats pour les six mélanges, en conformité avec ce qui vient d'être écrit, se distribuent entre les tableaux (4.18) et (4.35) en passant par les figures (4.10) à (4.15) dans les pages qui suivent. Chaque mélange est identifié par la fraction molaire x de N_2O .

TABLEAU 4.18

Les valeurs de capacité lues sur les cellules aux différentes étapes de la méthode de l'expansion cyclique.

Fraction molaire x de N ₂ O : 0.0843				Cellule A
début	1 ^{ère} expansion	2 ^e expansion	3 ^e expansion	vide
C ₁ ± 0.00001 pf	C ₂ ± 0.00001 pf	C ₃ ± 0.00001 pf	C ₄ ± 0.00001 pf	C ₀ ± 0.00001 pf
109.59255	104.72848	102.33123	101.15887	99.98905
108.58447	104.23787	102.09053	101.03918	99.98915
107.43943	103.67874	101.81576	100.90241	99.98917
106.48632	103.21177	101.58584	100.78772	99.98914
105.42301	102.68918	101.32815	100.65915	99.98914

TABLEAU 4.19

Les valeurs de capacité lues sur les cellules aux différentes étapes de la méthode de l'expansion cyclique.

Fraction molaire x de N ₂ O : 0.0843			Cellule B	
début	1 ^{ère} expansion	2 ^e expansion	3 ^e expansion	vide
C ₁ ± 0.00001 pf	C ₂ ± 0.00001 pf	C ₃ ± 0.00001 pf	C ₄ ± 0.00001 pf	C ₀ ± 0.00001 pf
109.86975	104.99445	102.59074	101.41606	100.24325
108.85940	104.50266	102.34957	101.29598	100.24331
107.71163	103.94224	102.07422	101.15882	100.24332
106.75625	103.47407	101.84390	101.04403	100.24335
105.69036	102.95021	101.58558	100.91522	100.24336

TABLEAU 4.20

Les valeurs des coordonnées utilisées pour déterminer les paramètres du polynôme $y = Ax^2 + Bx^3$

Fraction molaire x de N ₂ O: 0.0843					
X	Y		X	Y	
$f_1 \times 10^2$ (± 0.000007)	$\Delta f_1 \times 10^5$ (± 0.034)	POIDS	$f_2 \times 10^2$ (± 0.000007)	$\Delta f_2 \times 10^5$ (± 0.034)	POIDS
3.101979	3.350	7	1.555363	1.481	3
2.785429	3.081	6	1.396585	1.296	3
2.423356	2.600	5	1.215040	0.992	2
2.119915	2.162	4	1.062891	0.783	2
1.779146	1.668	3	0.89072	0.523	1

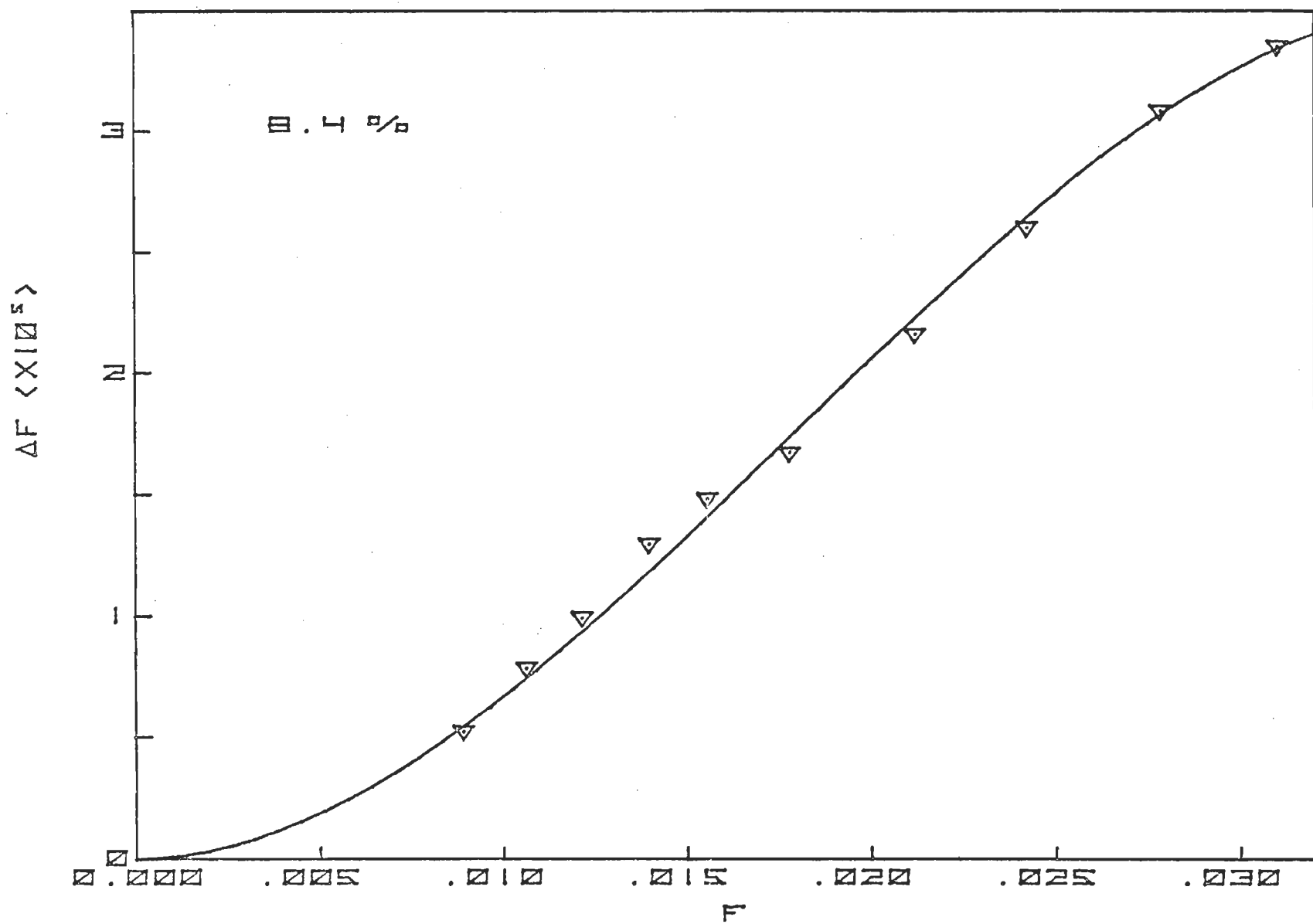


Figure 4.10: Courbe de Δf en fonction de f pour le mélange avec 8.43% de N_2O .

TABLEAU 4.21

Les valeurs de capacité lues sur les cellules aux différentes étapes de la méthode de l'expansion cyclique.

Fraction molaire x de N ₂ O : 0.1598			Cellule A	
début	1 ^{ère} expansion	2 ^e expansion	3 ^e expansion	vide
C ₁ ± 0.00001 pf	C ₂ ± 0.00001 pf	C ₃ ± 0.00001 pf	C ₄ ± 0.00001 pf	C ₀ ± 0.00001 pf
108.04546	103.97386	101.96083	100.97444	99.98912
107.03113	103.47803	101.71691	100.85304	99.98910
106.02911	102.98661	101.47485	100.73231	99.98913
105.00317	102.48175	101.22563	100.60790	99.98906
104.04107	102.00681	100.99094	100.49063	99.98908

TABLEAU 4.22

Les valeurs de capacité lues sur les cellules aux différentes étapes de la méthode de l'expansion cyclique.

Fraction molaire x de N ₂ O : 0.1598				Cellule B
début	1 ^{ère} expansion	2 ^e expansion	3 ^e expansion	vide
C ₁ ± 0.00001 pf	C ₂ ± 0.00001 pf	C ₃ ± 0.00001 pf	C ₄ ± 0.00001 pf	C ₀ ± 0.00001 pf
108.04546	104.23832	102.21961	101.23131	100.24336
107.30255	103.74121	101.97525	101.10944	100.24336
106.29810	103.24844	101.73262	100.98847	100.24334
105.26941	102.74237	101.48270	100.86371	100.24324
104.30508	102.26615	101.24750	100.74621	100.24325

TABLEAU 4.23

Les valeurs des coordonnées utilisées pour déterminer les paramètres du polynôme $y = Ax^2 + Bx^3$

Fraction molaire x de N ₂ O: 0.1598					
X	Y		X	Y	
$f_1 \times 10^2$ (± 0.000007)	$\Delta f_1 \times 10^5$ (± 0.034)	POIDS	$f_2 \times 10^2$ (± 0.000007)	$\Delta f_2 \times 10^5$ (± 0.034)	POIDS
2.615378	3.625	10	1.310990	1.307	4
2.293633	3.036	8	1.149739	1.039	3
1.973710	2.449	7	0.989382	0.777	2
1.643961	1.957	6	0.824156	0.607	2
1.332733	1.324	4	0.668163	0.383	1

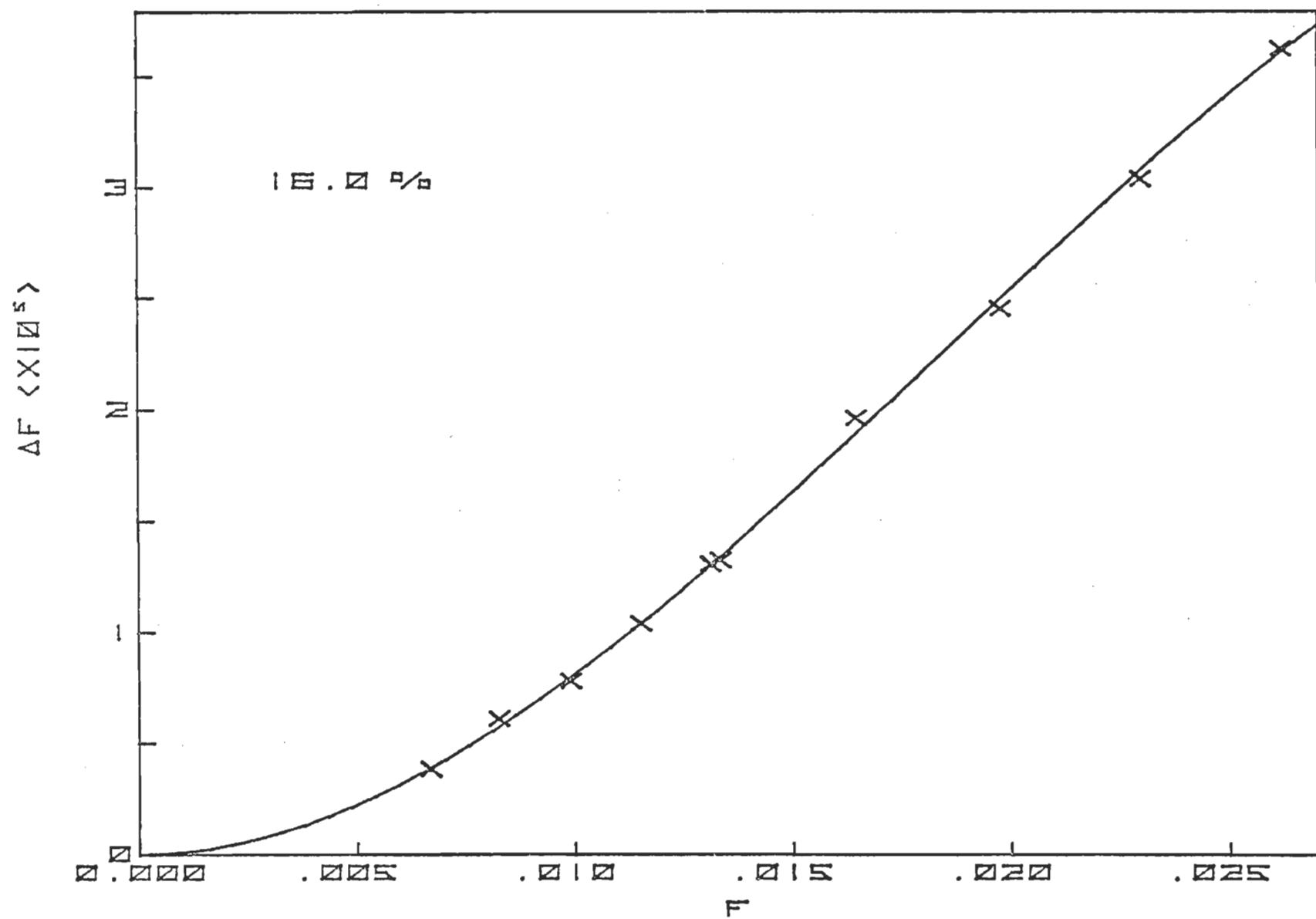


Figure 4.11: Courbe de Δf en fonction de f pour le mélange avec 15.98% de N_2O .

TABLEAU 4.24

Les valeurs de capacité lues sur les cellules aux différentes étapes de la méthode de l'expansion cyclique.

Fraction molaire x de N ₂ O : 0.2225				Cellule A
début	1 ^{ère} expansion	2 ^e expansion	3 ^e expansion	vide
C ₁ ± 0.00001 pf	C ₂ ± 0.00001 pf	C ₃ ± 0.00001 pf	C ₄ ± 0.00001 pf	C ₀ ± 0.00001 pf
108.02466	104.00674	102.07142	101.09817	100.14255
107.38934	103.73976	101.91937	101.03283	100.14255
107.00233	103.51146	101.82566	100.97675	100.14246
106.98377	103.50218	101.82152	100.97504	100.14255
106.94462	103.52176	101.81251	100.97951	100.14255
106.42216	103.22928	101.68585	100.90777	100.14255
105.87215	102.96176	101.55247	100.84185	100.14255
104.97963	102.52622	101.33573	100.73454	100.14244
104.85448	102.46523	101.30534	100.71956	100.14254

TABLEAU 4.25

Les valeurs de capacité lues sur les cellules aux différentes étapes de la méthode de l'expansion cyclique.

Fraction molaire x de N ₂ O : 0.2225				Cellule B
début	1 ^{ère} expansion	2 ^e expansion	3 ^e expansion	vide
C ₁ ± 0.00001 pf	C ₂ ± 0.00001 pf	C ₃ ± 0.00001 pf	C ₄ ± 0.00001 pf	C ₀ ± 0.00001 pf
108.46752	104.43128	102.48930	101.51163	100.55234
107.82941	104.16515	102.33586	101.44635	100.55234
107.44096	103.93411	102.24222	101.38973	100.55232
107.42255	103.92543	102.23805	101.38806	100.55238
107.38303	103.94590	102.22854	101.39264	100.55232
106.85813	103.65144	102.10190	101.32056	100.55238
106.30596	103.38237	101.96814	101.25421	100.55232
105.40947	102.94565	101.75070	101.14671	100.55241
105.28384	102.88411	101.71986	101.13163	100.55244

TABLEAU 4.26

Les valeurs des coordonnées utilisées pour déterminer les paramètres du polynôme $y = Ax^2 + Bx^3$

Fraction molaire x de N ₂ O: 0.2225					
X	Y		X	Y	
$f_1 \times 10^2$ (± 0.000007)	$\Delta f_1 \times 10^5$ (± 0.034)	POIDS	$f_2 \times 10^2$ (± 0.000007)	$\Delta f_2 \times 10^5$ (± 0.034)	POIDS
2.556684	4.773	11	1.269724	1.571	4
2.355442	4.005	9	1.183338	1.433	3
2.232507	4.042	9	1.108805	1.271	3
2.226611	3.707	8	1.105862	0.661	1
2.214129	3.352	7	1.112377	1.157	3
2.047498	3.258	7	1.016947	0.808	2
1.871552	3.017	7	0.929562	0.830	2
1.584600	2.020	5	0.787168	0.523	1
1.544220	2.087	5	0.767111	0.445	1

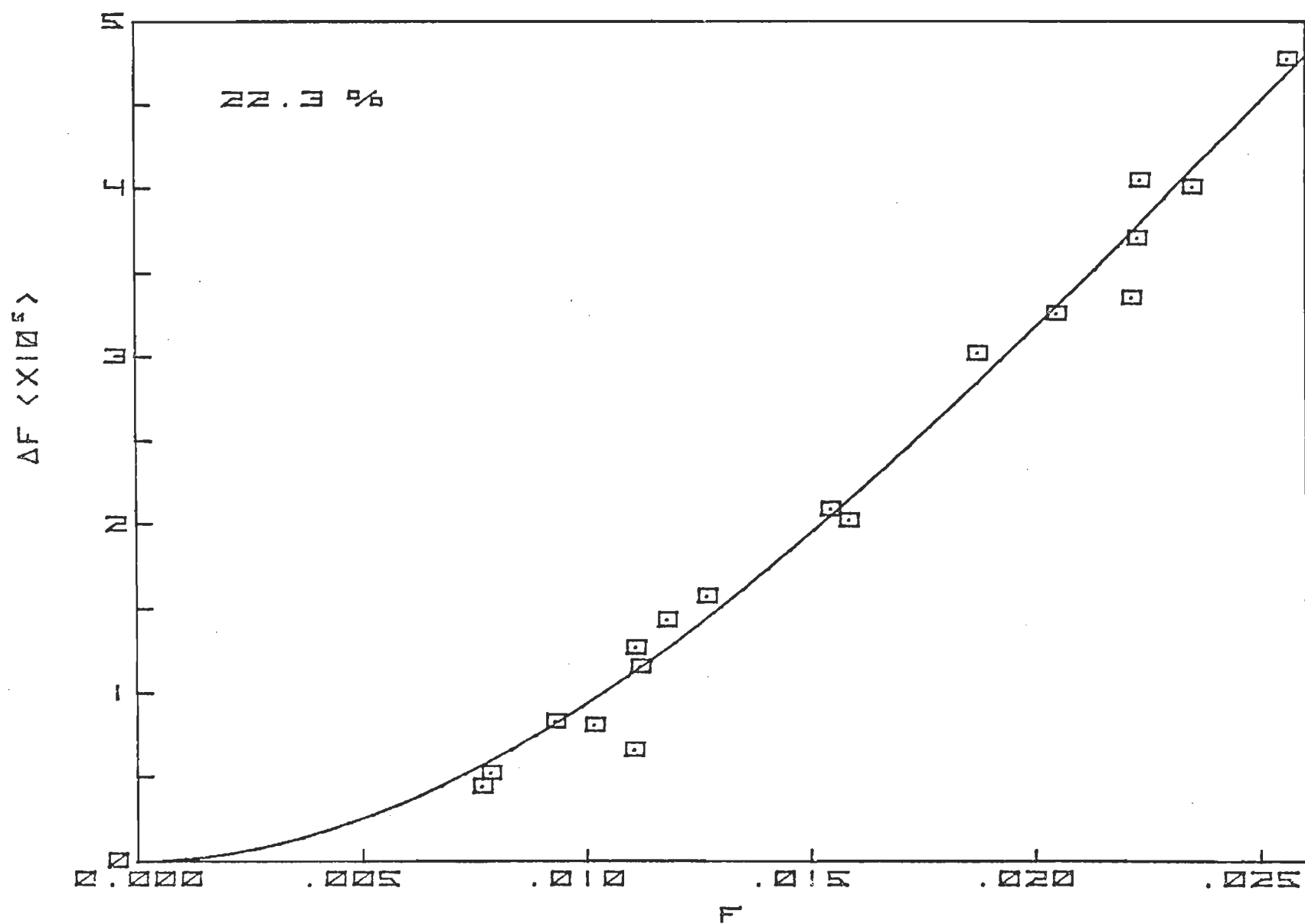


Figure 4.12: Courbe de Δf en fonction de f pour le mélange avec 22.25% de N_2O .

TABLEAU 4.27

Les valeurs de capacité lues sur les cellules aux différentes étapes de la méthode de l'expansion cyclique.

Fraction molaire x de N ₂ O : 0.3267			Cellule A	
début	1 ^{ère} expansion	2 ^e expansion	3 ^e expansion	vide
C ₁ ± 0.00001 pf	C ₂ ± 0.00001 pf	C ₃ ± 0.00001 pf	C ₄ ± 0.00001 pf	C ₀ ± 0.00001 pf
109.45081	104.62464	102.29106	101.13081	99.98764
108.49115	104.18597	102.06376	101.02433	99.98764
107.31232	103.61039	101.78114	100.88363	99.98758
106.54223	103.23589	101.59735	100.79282	99.98872
105.50773	102.72845	101.34721	100.66831	99.98917

TABLEAU 4.28

Les valeurs de capacité lues sur les cellules aux différentes étapes de la méthode de l'expansion cyclique.

Fraction molaire x de N ₂ O : 0.3267			Cellule B	
début	1 ^{ère} expansion	2 ^e expansion	3 ^e expansion	vide
C ₁ ± 0.00001 pf	C ₂ ± 0.00001 pf	C ₃ ± 0.00001 pf	C ₄ ± 0.00001 pf	C ₀ ± 0.00001 pf
109.73076	104.88994	102.55420	101.39026	100.24451
108.76938	104.45458	102.32511	101.28383	100.24451
107.58491	103.87673	102.04186	101.14284	100.24451
106.81312	103.49916	101.85536	101.04943	100.24334
105.77582	102.99034	101.60471	100.92463	100.24342

TABLEAU 4.29

Les valeurs des coordonnées utilisées pour déterminer les paramètres du polynôme $y = Ax^2 + Bx^3$

Fraction molaire x de N ₂ O: 0.3267					
X	Y		X	Y	
$f_1 \times 10^2$ (± 0.000007)	$\Delta f_1 \times 10^5$ (± 0.034)	POIDS	$f_2 \times 10^2$ (± 0.000007)	$\Delta f_2 \times 10^5$ (± 0.034)	POIDS
3.058105	9.675	8	1.521763	3.371	3
2.756629	7.716	6	1.380452	2.811	2
2.383176	6.219	5	1.193357	2.049	2
2.137972	4.797	4	1.070981	1.632	1
1.806454	3.801	3	0.905039	1.239	1

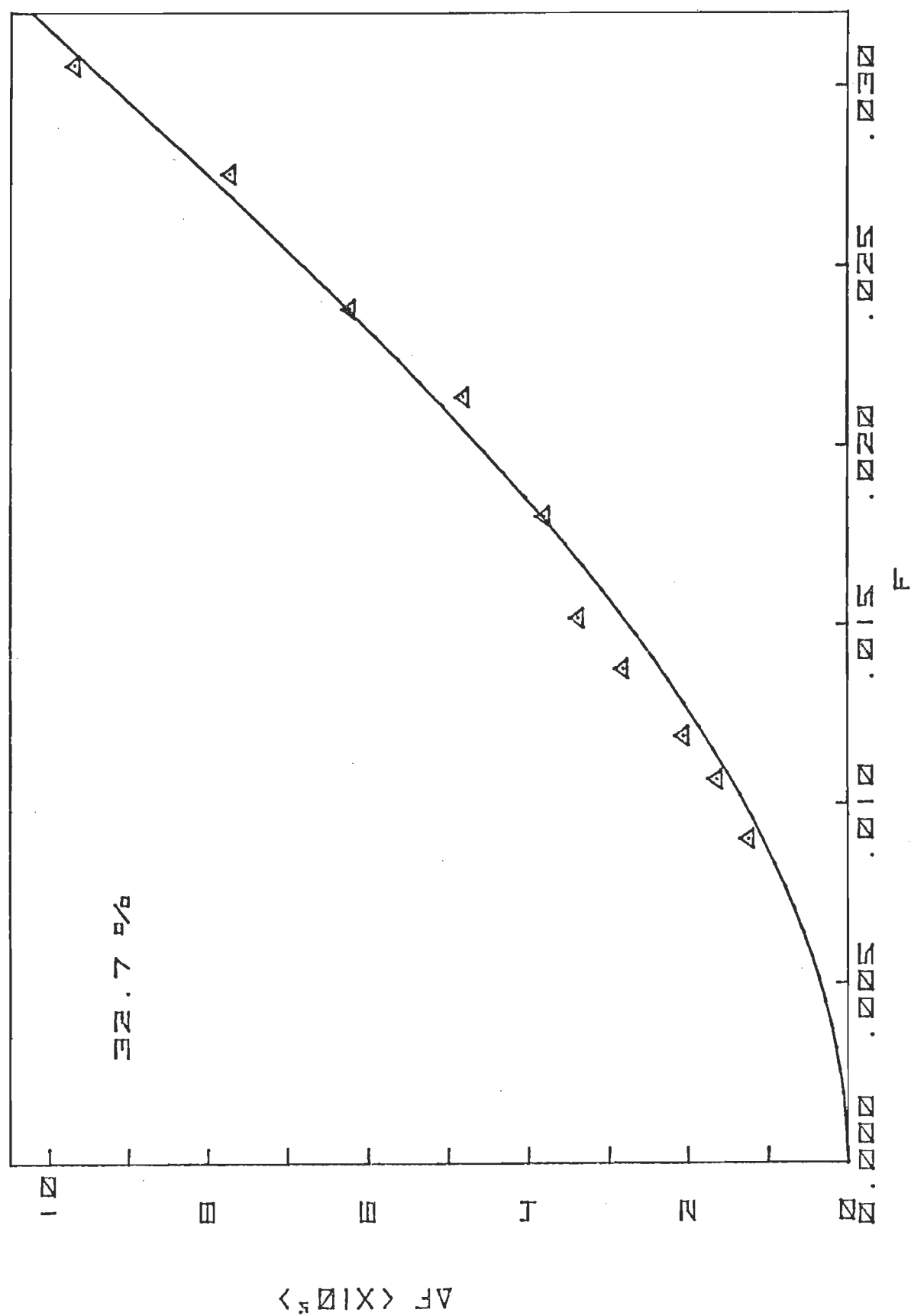


Figure 4.13: Courbe de Δf en fonction de f pour le mélange avec 32.67% de N_2O .

TABLEAU 4.30

Les valeurs de capacité lues sur les cellules aux différentes étapes de la méthode de l'expansion cyclique.

Fraction molaire x de N ₂ O : 0.4591			Cellule A	
début	1 ^{ère} expansion	2 ^e expansion	3 ^e expansion	vide
C ₁ ± 0.00001 pf	C ₂ ± 0.00001 pf	C ₃ ± 0.00001 pf	C ₄ ± 0.00001 pf	C ₀ ± 0.00001 pf
109.96527	104.93721	102.52976	101.32371	100.14218
108.88763	104.41965	102.27376	101.19755	100.14224
108.21313	104.09346	102.11347	101.11852	100.14216
107.34445	103.67408	101.90525	101.01582	100.14220
105.33532	102.69781	101.42070	100.77644	100.14221

TABLEAU 4.31

Les valeurs de capacité lues sur les cellules aux différentes étapes de la méthode de l'expansion cyclique.

Fraction molaire x de N ₂ O : 0.4591			Cellule B	
début	1 ^{ère} expansion	2 ^e expansion	3 ^e expansion	vide
C ₁ ± 0.00001 pf	C ₂ ± 0.00001 pf	C ₃ ± ± 0.00001 pf	C ₄ ± 0.00001 pf	C ₀ ± 0.00001 pf
110.41794	105.36525	102.95014	101.73821	100.55213
109.33547	104.84466	102.69273	101.61166	100.55217
108.66192	104.51916	102.53153	101.53244	100.55223
107.78547	104.09721	102.32235	101.42922	100.55216
105.76793	103.11834	101.83616	101.18911	100.55241

TABLEAU 4.32

Les valeurs des coordonnées utilisées pour déterminer les paramètres du polynôme $y = Ax^2 + Bx^3$

Fraction molaire x de N_2O : 0.4591					
X	Y		X	Y	
$f_1 \times 10^2$ (± 0.000007)	$\Delta f_1 \times 10^5$ (± 0.034)	POIDS	$f_2 \times 10^2$ (± 0.000007)	$\Delta f_2 \times 10^5$ (± 0.034)	POIDS
3.166579	12.295	14	1.570752	3.967	5
2.828978	10.776	12	1.403400	3.323	4
2.617111	9.593	11	1.298068	2.411	3
2.341463	7.814	9	1.161753	2.043	2
1.699389	4.354	5	0.843459	0.884	1

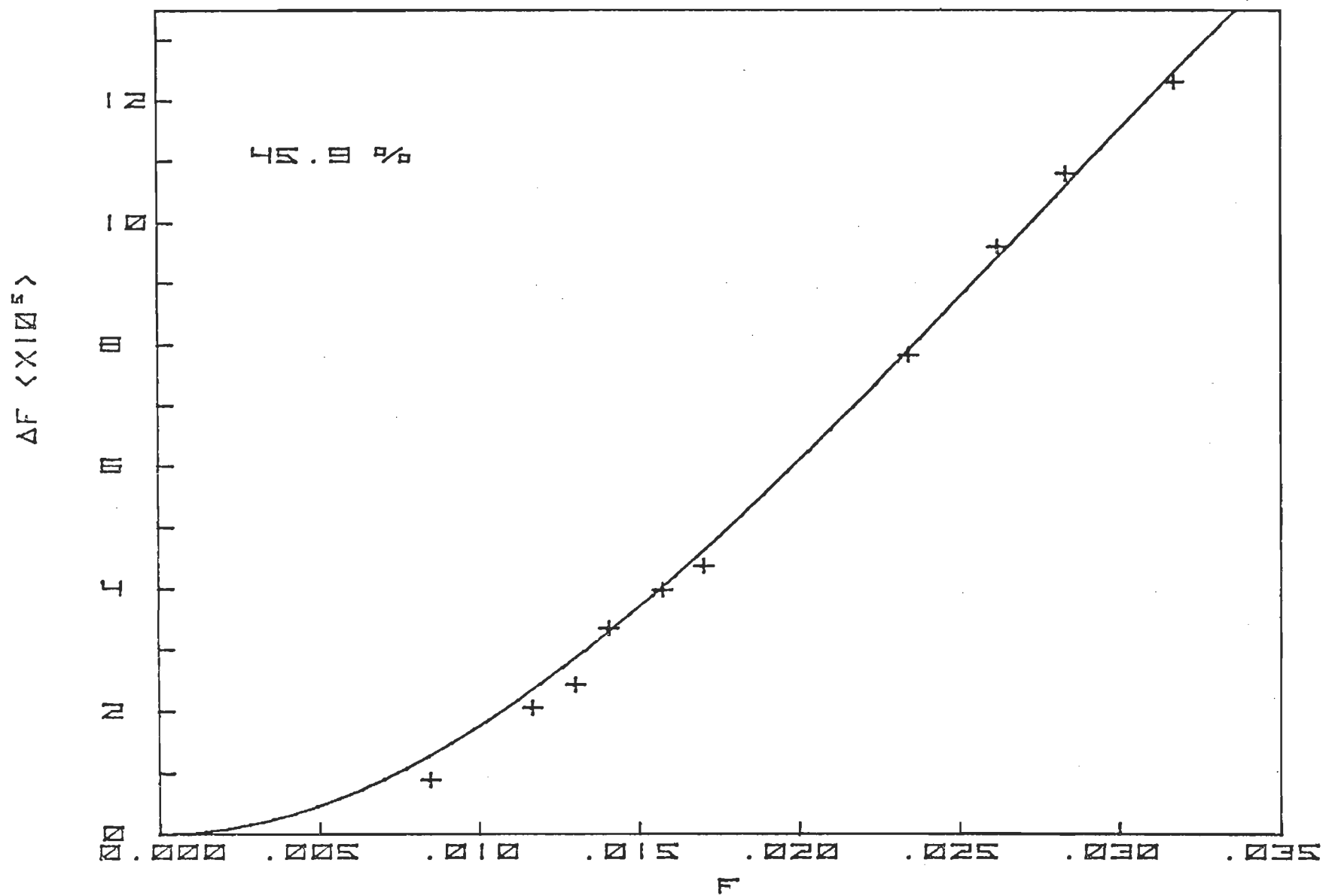


Figure 4.14: Courbe de Δf en fonction de f pour le mélange avec 45.91% de N_2O .

TABLEAU 4.33

Les valeurs de capacité lues sur les cellules aux différentes étapes de la méthode de l'expansion cyclique.

Fraction molaire x de N ₂ O : 0.6575			Cellule A	
début	1 ^{ère} expansion	2 ^e expansion	3 ^e expansion	vide
C ₁ ± 0.00001 pf	C ₂ ± 0.00001 pf	C ₃ ± 0.00001 pf	C ₄ ± 0.00001 pf	C ₀ ± 0.00001 pf
109.57445	104.72028	102.35010	101.18792	100.03395
108.45631	104.18017	102.08532	101.05659	100.03394
107.18937	103.55381	101.76906	100.88949	100.01514
106.73071	103.33023	101.65903	100.83492	100.01517
106.13473	103.05151	101.53043	100.78093	100.03414
105.64932	102.81404	101.41350	100.72278	100.03421

TABLEAU 4.34

Les valeurs de capacité lues sur les cellules aux différentes étapes de la méthode de l'expansion cyclique

Fraction molaire x de N ₂ O : 0.6575			Cellule B	
début	1 ^{ère} expansion	2 ^e expansion	3 ^e expansion	vide
C ₁ ± 0.00001 pf	C ₂ ± 0.00001 pf	C ₃ ± 0.00001 pf	C ₄ ± 0.00001 pf	C ₀ ± 0.00001 pf
109.51939	104.67369	102.30176	101.14083	99.98711
108.40385	104.13361	102.03726	101.00957	99.98715
107.28473	103.64785	101.85882	100.97927	100.10376
106.82546	103.42393	101.74874	100.92459	100.10377
106.08571	103.00511	101.48270	100.73404	99.98724
105.60152	102.76728	101.36551	100.67557	99.98715

TABLEAU 4.35

Les valeurs des coordonnées utilisées pour déterminer les paramètres du polynôme $y = Ax^2 + Bx^3$

Fraction molaire x de N ₂ O: 0.6575					
X	Y		X	Y	
$f_1 \times 10^2$ (± 0.000007)	$\Delta f_1 \times 10^5$ (± 0.034)	POIDS	$f_2 \times 10^2$ (± 0.000007)	$\Delta f_2 \times 10^5$ (± 0.034)	POIDS
3.080548	17.312	8	1.537964	5.560	2
2.729617	14.139	6	1.363131	4.525	2
2.335273	10.928	5	1.166002	3.511	2
2.189208	9.914	4	1.093131	3.047	1
1.992454	8.060	4	0.995751	2.603	1
1.837003	7.175	3	0.918055	2.261	1

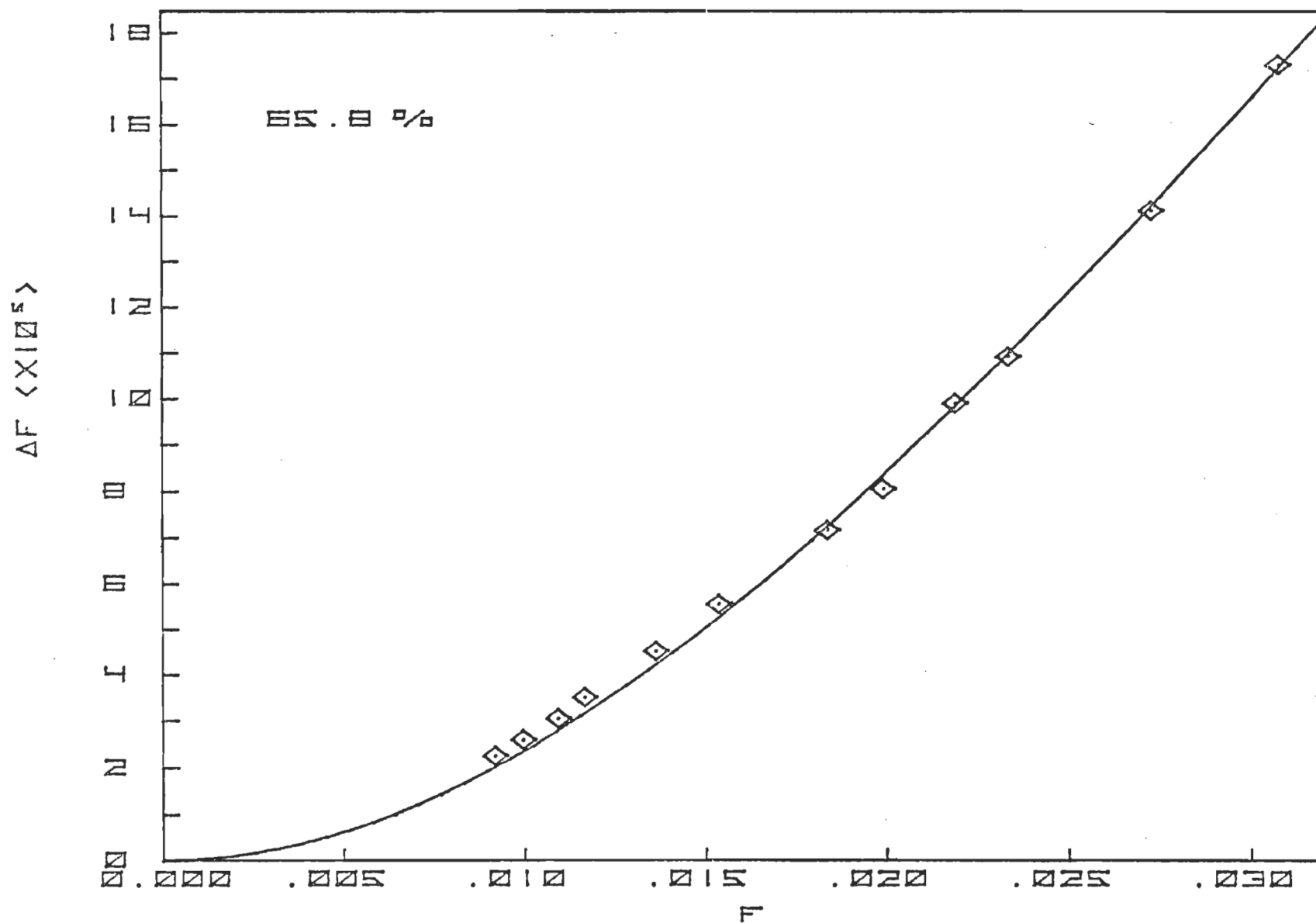


Figure 4.15: Courbe de Δf en fonction de f pour le mélange avec 65.75% de N_2O .

Le traitement des coordonnées Δf_i et f_i confronté à neuf polynômes différents par la méthode des moindres carrés nous permet de choisir le polynôme $y = Ax^2 + Bx^3$ s'identifiant le mieux avec l'équation (2.12). Les valeurs des paramètres A et B ainsi obtenues pour chacun des six mélanges sont regroupées au tableau (4.36).

Une attention particulière est apportée au polynôme $y = A + Bx^2 + Cx^3$ qui nous permet de constater que la courbe passe bien par l'origine. En effet, l'ordonnée à l'origine frise le zéro avec une valeur située dans le domaine de l'erreur expérimentale et on remarque que le deuxième paramètre correspond sensiblement à celui observé avec le polynôme $y = Ax^2 + Bx^3$.

Les valeurs des coefficients du viriel B_ϵ et C_ϵ , déterminées à partir des paramètres A et B valant

$$A = \frac{3}{4} \frac{B_\epsilon}{A_\epsilon^2}$$

$$B = \frac{15}{16} \frac{C_\epsilon}{A_\epsilon^3} - \frac{3}{2} \frac{B_\epsilon^2}{A_\epsilon^4}$$

en remplaçant R_d par $\frac{1}{4}$ dans l'équation (2.12), sont ajoutées aux valeurs du premier coefficient du viriel A_ϵ , au tableau (4.37).

TABLEAU 4.36

Les paramètres du polynôme $y = Ax^2 + Bx^3$ déterminés par la méthode des moindres carrés, servant à l'évaluation de B_ϵ et de C_ϵ pour les différents mélanges.

Fraction molaire x de N ₂ O	A	B
0.0843	0.0816 ± 0.0032	- 1.51 ± 0.11
0.1598	0.0986 ± 0.0025	- 1.75 ± 0.11
0.2225	0.107 ± 0.011	- 1.40 ± 0.46
0.3267	0.140 ± 0.018	- 1.28 ± 0.63
0.4591	0.200 ± 0.008	- 2.39 ± 0.29
0.6575	0.264 ± 0.010	- 2.66 ± 0.36

TABLEAU 4.37

Les coefficients du viriel de la constante diélectrique pour les différents mélanges N_2O -Ar à 30.10 °C.

Fraction molaire x de N_2O	A_ϵ (cm ³ /mole)	B_ϵ (cm ⁶ /mole ²)	C_ϵ (cm ⁹ /mole ³)
0.0000	4.1397 ± 0.0006	0.72 ± 0.12	
0.0843	4.4915 ± 0.0021	2.19 ± 0.09	- 144.4 ± 10.9
0.1598	4.8066 ± 0.0018	3.04 ± 0.08	- 204.6 ± 12.4
0.2225	5.0684 ± 0.0013	3.67 ± 0.36	- 189.8 ± 65.2
0.3267	5.5036 ± 0.0017	5.67 ± 0.72	- 218 ± 115
0.4591	6.0561 ± 0.0016	9.78 ± 0.42	- 542.1 ± 71.2
0.6575	6.8842 ± 0.0014	16.65 ± 0.63	- 860 ± 128
1.0000	8.314 ± 0.002	32.35 ± 1.34	- 1656 ± 598

4.5

LES INTERACTIONS ENTRE LES MOLECULES 1 ET 2

Le deuxième coefficient du viriel de la constante diélectrique B_ϵ d'un mélange, tel que déterminé dans la section précédente, tient compte de l'effet de trois interactions différentes représentées par $B_{\epsilon_{11}}$, $B_{\epsilon_{22}}$ et $B_{\epsilon_{12}}$. La répartition de ces interactions est directement liée à la distribution des gaz dans le mélange par l'équation (10) de l'introduction

$$B_\epsilon = B_{\epsilon_{11}}(1-x)^2 + B_{\epsilon_{12}}x(1-x) + B_{\epsilon_{22}}x^2$$

Les coefficients $B_{\epsilon_{11}}$ et $B_{\epsilon_{22}}$ représentent respectivement les interactions qui existent entre deux molécules d'argon et entre deux molécules de N_2O . Comme on veut étudier le moment quadrupolaire de N_2O sans avoir recours à l'interaction quadrupôle-quadrupôle que l'on retrouve entre deux molécules de N_2O , il nous faut étudier ici l'interaction qui existe entre une molécule de N_2O et une molécule d'argon, soit $B_{\epsilon_{12}}$.

A partir des différentes valeurs de B_ϵ trouvées expérimentalement pour les six mélanges de N_2O -Ar que l'on retrouve dans le tableau (4.37), on peut construire un graphique de B_ϵ en fonction de x qui nous permettra de trouver la valeur du deuxième coefficient du viriel de la constante diélectrique $B_{\epsilon_{12}}$. En effet, si on transcrit l'équation (10) sous la forme

$$B_\epsilon = B_{\epsilon_{11}} + (B_{\epsilon_{12}} - 2B_{\epsilon_{11}})x + (B_{\epsilon_{22}} + B_{\epsilon_{11}} - B_{\epsilon_{12}})x^2 \quad (4.2)$$

on pourra obtenir la valeur de $B_{\epsilon_{12}}$ par la pente à l'origine.

L'ordonnée en cet endroit nous permet par la même occasion d'établir une valeur pour $B_{\epsilon_{11}}$. En plus des différentes valeurs de B_{ϵ} des mélanges, on pourra ajouter la valeur $B_{\epsilon_{22}} = 32.35$ cm³/mole pour N₂O pur que Kirouac et Bose⁶ ont trouvé en utilisant le même gaz qui a servi à nos mélanges et ce à la même température.

Le traitement de ces valeurs, confronté à l'équation (4.2) par la méthode des moindres carrés, permet la détermination directe de $B_{\epsilon_{11}}$ et le calcul de $B_{\epsilon_{12}}$ par l'intermédiaire des paramètres B et C du polynôme $y = A + Bx + Cx^2$ représentant l'équation (4.2). On peut examiner la courbe de cette équation à la figure (4.16).

Les différents paramètres obtenus par la méthode des moindres carrés sont inscrits dans le tableau (4.38), en plus des coordonnées qui ont servi à la construction du graphique. Un certain poids, tel que décrit au début de la section (4.5), a été accordé aux différentes valeurs de B_{ϵ} dépendant de l'incertitude avec laquelle elles ont été mesurées.

Le premier paramètre du polynôme $y = A + Bx + Cx^2$ nous donne directement le deuxième coefficient du viriel de la constante diélectrique de l'argon pur $B_{\epsilon_{11}} = 0.88 \pm 0.75$ cm⁶/mole² à une température de 30.10 °C. Cette valeur correspond bien, dans les limites d'incertitude, à la mesure $B_{\epsilon_{11}} = 0.72 \pm 0.12$ cm⁶/mole² que Bose et Cole⁹ ont trouvée à 49.7 °C et à la mesure $B_{\epsilon_{11}} = 0.79 \pm 0.10$ cm⁶/mole² réalisée par Vidal et Lallemand¹² à une température de 25 °C.

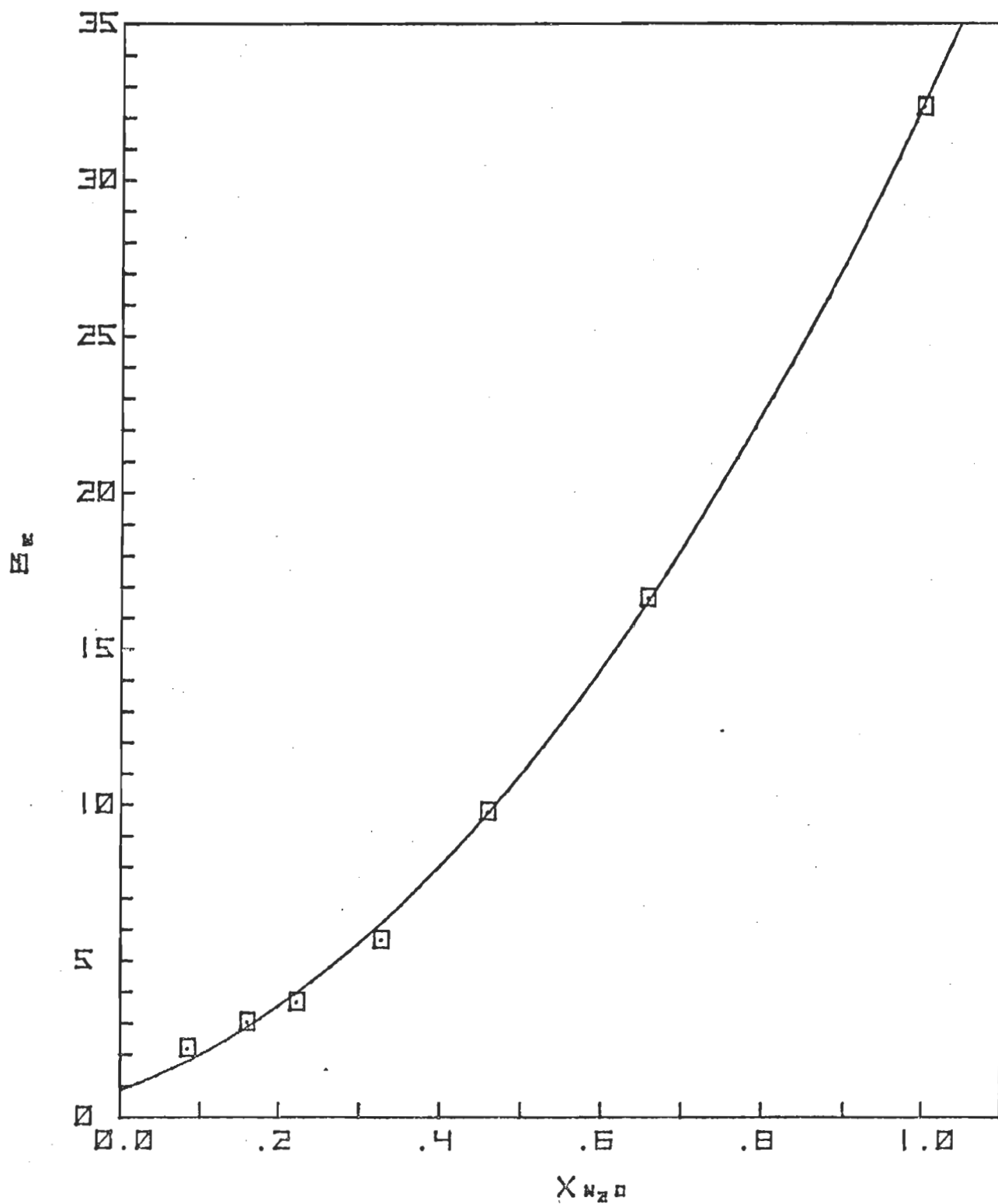


Figure 4.16: Le deuxième coefficient du viriel de la constante diélectrique B_ϵ en fonction de la fraction molaire de N_2O .

TABLEAU 4.38

Détermination de $B_{\epsilon_{12}}$: valeurs utilisées pour calculer les paramètres du polynôme $y = A + Bx + Cx^2$.

A ($B_{\epsilon_{11}}$)	B ($B_{\epsilon_{12}} - 2B_{\epsilon_{11}}$)	C ($B_{\epsilon_{22}} + B_{\epsilon_{11}} - B_{\epsilon_{12}}$)
0.88 ± 0.75	8.75 ± 2.94	22.78 ± 2.42

Abcisse x	Ordonnée B_{ϵ}	POIDS
0.0843	2.1949	1
0.1598	3.0361	1
0.2225	3.6727	1
0.3267	5.6732	2
0.4591	9.7762	3
0.6575	16.6510	4
1.0000	32.35	4

Le deuxième paramètre $B = 8.75 \pm 2.94$ correspondant à $B_{\epsilon_{12}} - B_{\epsilon_{11}}$, de l'équation (4.2) nous conduit à la valeur du deuxième coefficient du viriel de la constante diélectrique $B_{\epsilon_{12}} = 10.51 \pm 4.44 \text{ cm}^6/\text{mole}^2$. De plus le troisième paramètre $C = 22.78 \pm 2.42$ correspondant à $B_{\epsilon_{22}} + B_{\epsilon_{11}} - B_{\epsilon_{12}}$ nous permet avec le concours de $B_{\epsilon_{22}}$, de réévaluer $B_{\epsilon_{12}}$. On obtient cette fois une valeur de $10.45 \pm 4.51 \text{ cm}^6/\text{mole}^2$ en bon accord avec la première valeur mesurée. On peut donc prendre la moyenne de ces valeurs, soit $10.48 \pm 4.48 \text{ cm}^6/\text{mole}^2$ pour $B_{\epsilon_{12}}$.

Cette méthode a l'avantage de nous permettre de déterminer la valeur de $B_{\epsilon_{11}}$ de l'argon à notre température. Par contre on a une incertitude plutôt élevée de ± 0.75 sur cette valeur et cela influe sur l'incertitude de la valeur qui nous intéresse $B_{\epsilon_{12}}$, d'autant plus que déjà cette valeur est entachée d'une plus grande incertitude due au fait qu'elle provient de la pente à l'origine de la courbe $y = A + Bx + Cx^2$.

On peut cependant trouver une relation qui soit directement proportionnelle à la fraction molaire x de N_2O en transformant l'équation (10) comme suit:

$$\frac{B_{\epsilon} - B_{\epsilon_{11}}(1-x)^2}{x} = B_{\epsilon_{12}} - (B_{\epsilon_{12}} + B_{\epsilon_{22}})x \quad (4.3)$$

On obtient alors une droite dont l'ordonnée à l'origine nous donne directement la valeur de $B_{\epsilon_{12}}$. Cette méthode a un double avantage. D'une part on diminue considérablement l'incertitude en évaluant l'ordonnée à l'origine d'une droite plutôt que d'évaluer la pente à l'origine d'une courbe, et d'autre part on évite d'augmenter

l'incertitude par des calculs mathématiques étant donné que l'ordonnée à l'origine nous donne directement la valeur de $B_{\epsilon_{12}}$. On réduit ainsi l'incertitude de ± 4.48 à ± 1.42 sur la valeur de $B_{\epsilon_{12}}$. Mais le problème qui existe, réside dans le fait que l'on doit connaître avec assez de précision, la valeur de $B_{\epsilon_{11}}$ pour déterminer les valeurs en ordonnée. On remarquera que le terme $B_{\epsilon_{11}}$ prend de l'importance dans l'expression $[B_{\epsilon} - B_{\epsilon_{11}}(1-x)^2]/x$ lorsqu'on se dirige vers l'indétermination à $x = 0$. De plus la précision sur la mesure de x doit être grande lorsqu'on a très peu de N_2O dans le mélange ($x \rightarrow 0$). En effet, le terme $B_{\epsilon} - B_{\epsilon_{11}}(1-x)^2$ qui est divisé par x , peut tolérer très peu d'incertitude sur cette valeur sans faire varier d'une façon appréciable la position des points pour les mélanges à faible teneur en N_2O . Donc, plus le mélange est constitué d'une grande quantité d'argon, plus le terme en ordonnée est difficile à déterminer avec grande précision.

Cette imprécision s'est d'ailleurs reflétée sur le mélange à très faible teneur en N_2O , qui avec une fraction molaire $x = 0.0843$, a écarté la valeur en ordonnée à plus de cinq fois la déviation standard de la droite passant par les autres points expérimentaux. Ceci a entraîné un rejet systématique de ce point expérimental que l'on ne retrouve pas à la figure (4.17) qui représente le graphique de $[B_{\epsilon} - B_{\epsilon_{11}}(1-x)^2]/x$ en fonction de x . Ce problème n'affecte pratiquement pas le gain de précision que l'on peut obtenir en travaillant sur une droite au lieu d'une courbe. L'ordonnée à l'origine de la droite issue des autres points expérimentaux nous donne alors $B_{\epsilon_{12}} = 10.48 \pm 1.42 \text{ cm}^6/\text{mole}^2$, ce qui corrobore notre valeur trouvée par la première méthode mais avec une précision accrue.

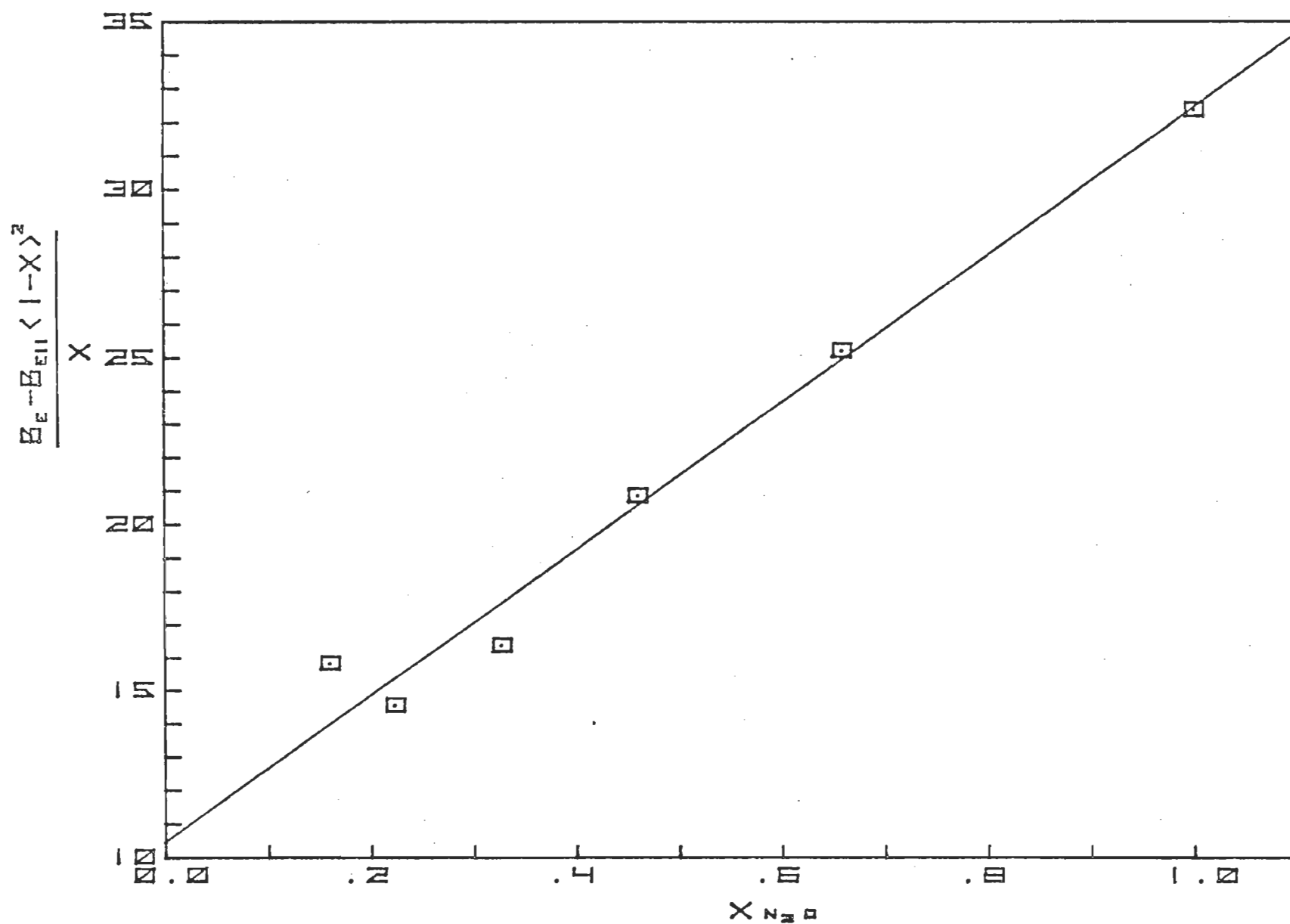


Figure 4.17: Le deuxième coefficient du viriel de la constante diélectrique $B_{\epsilon 12}$ du mélange N_2O -Ar à $30.10^\circ C$.

CHAPITRE V

DISCUSSION

Le deuxième coefficient du viriel de la constante diélectrique B_ϵ , tel que stipulé à la section (1.3) du premier chapitre, se divise en deux parties selon l'équation (1.17).

$$B_\epsilon = B_{ind} + B_{or}$$

5.1 LA PARTIE INDUITE

En ce qui concerne la première partie, on se rend compte suite à la discussion de la section (1.4), qu'aucune théorie encore ne peut expliquer de façon satisfaisante les écarts qui existent présentement avec les valeurs expérimentales. Ainsi, le calcul de B_{ind} pour l'argon, nous donne $1.99 \text{ cm}^6/\text{mole}^2$ au lieu de $0.88 \text{ cm}^6/\text{mole}^2$ trouvé expérimentalement, tandis que dans le cas de N_2O , on trouve $10.5 \text{ cm}^6/\text{mole}^2$ ce qui est bien loin de l'estimation faite par Kirouac et Bose⁶ et qui était d'environ zéro. Quant au mélange $\text{N}_2\text{O}-\text{Ar}$, on obtient un B_{ind} de $9.4 \text{ cm}^6/\text{mole}^2$, ce qui nous laisse croire que sa valeur réelle doit être près de celle de N_2O . On peut donc raisonnablement

supposer que la valeur de B_{ind} pour le mélange N_2O - Argon est suffisamment petite devant la valeur de B_{or} pour ne pas affecter d'une façon appréciable la valeur de B_e .

5.2 LA PARTIE DUE A L'ORIENTATION

La principale interaction qui existe entre une molécule de N_2O et une molécule d'argon dans la partie due à l'orientation (B_{or}) est celle provenant de l'effet du moment quadrupolaire de N_2O sur l'argon représentée par l'équation (1.29)

$$B_{or}(R) = \frac{4(\pi N \alpha_i \Theta)^2}{9 kT R_0^5} y^{-4} H_8(y)$$

De plus, le moment dipolaire permanent de N_2O engendre des interactions qui ne sont pas négligeables et dont la plus directe est celle du dipôle - dipôle induit décrite à la sous-section (1.5.2) et qui est représentée par l'équation (1.34)

$$B_{or}(\alpha\mu) = \frac{2\pi^2 N^2 \alpha_i \tau}{27} \{ (\alpha_i + 2\alpha_j) y^{-2} H_6(y) + \frac{1}{10} \alpha_i \tau H_9(y) \}$$

5.3 LES TERMES DE CORRECTION

On doit ajouter ensuite plusieurs termes de correction décrit à la section (1.6). Le premier terme de correction est obtenu en introduisant l'énergie d'interaction quadrupôle-quadrupôle induit dans l'intégrale de B_{or} . Cette correction est donnée par l'équation (1.36)

$$\Delta B_{or}(\alpha\theta) = \frac{123}{1260} \frac{\pi^2 N^2 \alpha_i^3 \theta^4}{\epsilon_0^2 R_0^3} H_{16}(y)$$

Le deuxième terme de correction, qui est dû à la double interaction dipôle induit-dipôle induit, est représenté par l'équation (1.37)

$$\Delta B_{or}(\alpha\alpha) = \frac{8}{45} \frac{\pi^2 N^2 \alpha_i^2 \alpha_j \theta^2}{\epsilon_0 y^2 R_0^3} H_{11}(y)$$

L'équation (1.38) nous donne le troisième terme de correction qui tient compte de l'anisotropie de la polarisabilité

$$\Delta B_{or}(\kappa) = (4/5) \{ \kappa^2 B_{or}(R) \}$$

L'anisotropie des forces d'attraction et de répulsion fait l'objet du dernier terme de correction représenté par l'équation (1.39)

$$\Delta B_{or}(\text{anis}) = \frac{2}{315} (\pi N \alpha_i)^2 \frac{D \theta^2}{\epsilon_0 R_0^5} \{ H_{14}(y) - \frac{5}{6} y^{-2} H_8(y) \}$$

C'est cet ensemble de termes qui représente le mieux la valeur de B_{or} . On peut donc représenter B_{or} par

$$\begin{aligned} B_{or} &= B_{\epsilon_{12}} - B_{ind} \\ &= B_{or}(R) + B_{or}(\alpha\mu) + \Delta B_{or}(\alpha\theta) + \Delta B_{or}(\alpha\alpha) \\ &\quad + \Delta B_{or}(\kappa) + \Delta B_{or}(\text{anis}) \end{aligned} \quad (5.1)$$

la plupart des termes étant en relation directe avec le moment quadrupolaire θ de N_2O sauf B_{ind} et $B_{or}(\alpha\mu)$.

5.4 LE MOMENT QUADRUPOLAIRE θ DE N_2O

On doit évaluer tous les termes de l'équation (5.1) pour pouvoir déterminer correctement le moment quadrupolaire de N_2O . Les valeurs des différentes constantes que l'on retrouve dans le tableau (5.1) ont été trouvées à partir des paramètres de viscosité de Lennard-Jones. Celles qui se rapportent aux mélanges N_2O -Ar ont été calculées de la façon suivante:

$$\epsilon_0/k = \left(\frac{\epsilon_i}{k} \cdot \frac{\epsilon_j}{k} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$R_0 = \frac{R_i + R_j}{2}$$

$$y = 2(\epsilon_0/kT)^{\frac{1}{2}}$$

$$\tau = \mu_0^2/\epsilon_0 R_0^3$$

De plus, les fonctions $H_n(y)$ qui nous sont nécessaires pour le calcul des différents termes de B_{or} , sont portées en graphique dans la figure (5.1) suivant la classification de Buckingham et Pople⁵.

A partir de ces paramètres, on a calculé dans l'appendice F les différentes valeurs de B_{or} ainsi que les divers termes de correction ΔB_{or} , en fonction de θ^2 . Les résultats tirés de ces calculs sont représentés dans le tableau (5.2). Si on porte ces résultats dans l'équation (5.1) on obtiendra une équation quadratique en terme de θ^2 de la forme suivante:

$$16.7 \times 10^{100} \theta^4 + 78 \times 10^{50} \theta^2 - 9.2 = 0 \quad (5.2)$$

TABLEAU 5.1

Les différents paramètres nécessaires pour le calcul du moment quadrupolaire θ de N_2O .

	Ar (i)	N_2O (j)	N_2O-AR (o)
ϵ_0/k	124 °K	235.5 °K	170.9 °K
R	3.418×10^{-8} cm	3.802×10^{-8} cm	3.61×10^{-8} cm
α	1.63×10^{-24} cm ³	3.03×10^{-24} cm ³	
y	1.2789	1.7625	1.5014
τ			0.0292
μ_0		0.18×10^{-18} ues	
D		0.05	
κ		0.329	

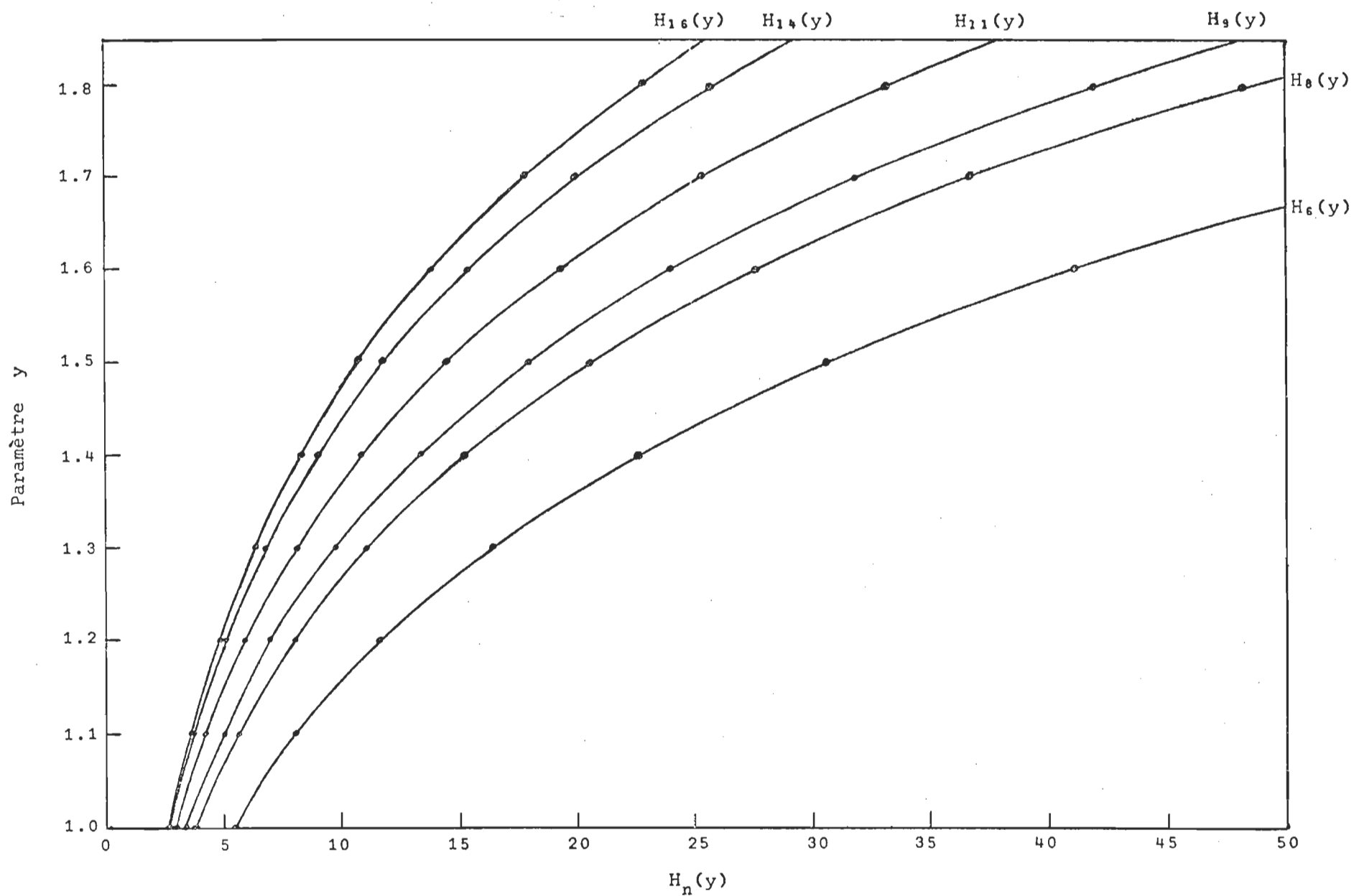


Figure 5.1: Les fonctions $H_n(y)$ telles que déterminées par Buckingham et Pople⁵.

TABLEAU 5.2

Les termes qui composent B_{or} et le résultat expérimental $B_{\epsilon_{12}}$.

termes	en fonction de θ^2	$\theta = 3.38 \times 10^{-26}$ ues-cm ²
$B_{\epsilon_{12}}$	10.48	10.48
$B_{or}(R)$	$66.95 \times 10^{50} \theta^2$	7.65
$B_{or}(\alpha\mu)$	1.32	1.32
$\Delta B_{or}(\alpha\theta)$	$16.69 \times 10^{100} \theta^4$	0.218
$\Delta B_{or}(\alpha\alpha)$	$4.89 \times 10^{50} \theta^2$	0.559
$\Delta B_{or}(\kappa)$	$5.80 \times 10^{50} \theta^2$	0.663
$\Delta B_{or}(\text{anis})$	$0.35 \times 10^{50} \theta^2$	0.040

Le moment quadrupolaire permanent de N_2O qui se trouve être la racine carrée de la solution de cette équation, a été calculé dans l'appendice G. La valeur de θ ainsi trouvée

$$\theta = (3.4 \pm 0.2) \times 10^{-26} \text{ ues-cm}^2 \quad (5.3)$$

est portée au tableau (5.3) où elle peut être comparée à d'autres valeurs de θ obtenues par diverses méthodes.

Si on excepte les valeurs de Hill et Smith²¹, de A.I. Baise²² et de P.T. Eubank²³ de ce tableau, on s'aperçoit que les différentes valeurs de θ obtenues par d'autres méthodes, ne s'écarte pas plus de $\pm 0.85 \times 10^{-26} \text{ ues-cm}^2$ de notre valeur donnée à l'équation (5.3).

Pour tenter d'expliquer les écarts des trois auteurs cités plus haut, mentionnons d'abord que A.I. Baise n'a pas tenu compte de l'effet de l'interaction quadrupôle-quadrupôle. D'ailleurs Copeland et Cole²⁴ ont rectifié cette valeur en tenant compte des corrections à apporter aux interactions de N_2O et l'on portée à $4 \times 10^{-26} \text{ ues-cm}^2$. Les deux autres auteurs ont déterminé θ avec des méthodes qui s'avèrent être relativement imprécises ne pouvant donner que l'ordre de grandeur de cette valeur.

Kirouac et Bose⁶ ont calculé un moment quadrupolaire de $3.4 \times 10^{-26} \text{ ues-cm}^2$ en utilisant la même méthode que nous, mais sur le gaz pur N_2O . Ils ont tenu compte de l'interaction quadrupolaire en utilisant comme énergie d'interaction, en plus du potentiel sphérique de Lennard-Jones, le potentiel quadrupôle-quadrupôle suivant:

TABLEAU 5.3

Comparaison des diverses valeurs du moment quadrupolaire de N_2O déterminées par différentes méthodes.

Moment quadrupolaire $\times 10^{26}$ ues-cm ²	Méthode	Auteurs	Référence
1.68	Micro-ondes	R.M. Hill W.V. Smith	21
4.25	Relaxation du spin nucléaire	M. Bloom et ses collaborateurs	25
3.0	Biréfringence induite	A.D. Buckingham	26
2.78	2 ^e coefficient du viriel de la pression	T.H. Spurling E.A. Masson	4
3.5	Biréfringence induite	A.D. Buckingham & collaborateurs	27
8	Infrarouge lointain	A.J. Baise	22
4	Infrarouge lointain plus corrections	T.G. Copeland R.H. Cole	24
2.07	Liaison dipolaire	P.T. Eubank	23
3.4	2 ^e coefficient du viriel constante diélectrique	S. Kirouac T.K. Bose	6
3.4	2 ^e coefficient du viriel constante diélectrique mélange N_2O -Ar	R. Launier T.K. Bose	

$$U_{00} = \frac{3\theta^2}{5R_{12}^5} \{1 - 5\cos^2\theta_1 - 5\cos^2\theta_2 + 17\cos^2\theta_1\cos^2\theta_2 + 16\sin\theta_1\sin\theta_2\cos\theta_1\cos\theta_2\cos\phi + 2\sin^2\theta_1\sin^2\theta_2\cos\phi\} \quad (5.4)$$

Ils n'ont pu utiliser le développement en série de $\exp(-U_{12}/kT)$ ayant trouvé des valeurs de U_{12} plus grande que kT pour certaines orientations, faisant ainsi converger la série très lentement. Ils ont alors tenu compte de l'interaction quadrupôle-quadrupôle en faisant une intégration numérique calculée par ordinateur pour différentes valeurs de moment quadrupolaire. Ils en ont ainsi déduit une valeur de 3.4×10^{-26} ues-cm². Or, notre valeur, obtenue à partir d'un mélange de N₂O-Ar qui ne nécessite pas l'utilisation de l'énergie U_{00} développée à l'équation (5.4), nous donne le même moment quadrupolaire $\theta = 3.4 \times 10^{-26}$ ues-cm².

Ce résultat qui est en parfait accord avec celui de Kirouac et Bose nous amène à conclure que le modèle développé par Bose et Cole pour des molécules quadrupolaires est bien au point.

Dernièrement St-Arnaud et Bose²⁸ ont évalué le B_{ind} de CO₂ comme étant 3.3 cm⁶/mole² à l'aide du deuxième coefficient du viriel de l'indice de réfraction. N₂O étant une molécule s'approchant sensiblement de celle de CO₂ avec un moment quadrupolaire semblable, on peut présupposer que la valeur de B_{ind} de N₂O pourrait être de l'ordre de celle de CO₂ soit 3.3 cm⁶/mole².

Une façon intéressante d'envisager la chose est de supposer pour le B_{ind} du mélange, une valeur intermédiaire entre le B_{ind} de N_2O et celui de l'argon. Utilisant le $B_{ind} = 0.88 \text{ cm}^6/\text{mole}^2$ qu'on a déterminé pour l'argon, ceci nous donne un $B_{ind} = 2.1 \text{ cm}^6/\text{mole}^2$ pour le mélange N_2O -Ar. On en déduit alors un moment quadrupolaire de l'ordre de

$$\theta = 3 \times 10^{-26} \text{ ues-cm}^2$$

Cette valeur qui rejoint celle de A.D. Buckingham²⁶ trouvée par la biréfringence induite, s'accorde bien avec les différentes valeurs du tableau (5.3). Tout laisse croire que la valeur du moment quadrupolaire de N_2O se situe entre 3 et $3.5 \times 10^{-26} \text{ ues-cm}^2$.

APPENDICE A

DERIVATION DE B_{ind}

Pour deux molécules placées sur l'axe z, le potentiel dipolaire s'exprime par

$$V_{\mu j} = \left\{ \frac{m_{jx}(X_i - X_j)}{R_{ij}^3}, \frac{m_{jy}(Y_i - Y_j)}{R_{ij}^3}, \frac{m_{jz}(Z_i - Z_j)}{R_{ij}^3} \right\} \quad (A.1)$$

où $\vec{R}_{ij} = \vec{R}_i - \vec{R}_j$ est la distance intermoléculaire entre la molécule i et la molécule j telle que présentée à la figure (A.1) et m_j est le moment dipolaire de la molécule j induit par le champ externe E_0 .

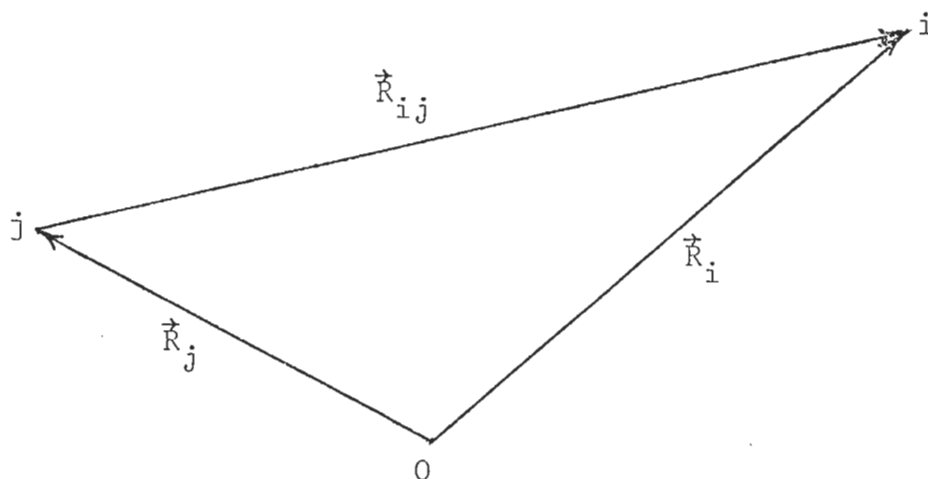


Figure A.1: Distance intermoléculaire \vec{R}_{ij} .

$$\vec{R}_{ij} = (X_i - X_j)\hat{i} + (Y_i - Y_j)\hat{j} + (Z_i - Z_j)\hat{k} \quad (\text{A.2})$$

où \hat{i} , \hat{j} et \hat{k} sont les vecteurs unitaires du système cartésien.

Alors le champ dû au dipôle ponctuel s'écrit

$$\vec{E}_{\mu j} = -\text{grad}_i V_{\mu j} = -\frac{\partial V}{\partial X_i} \hat{i} - \frac{\partial V}{\partial Y_i} \hat{j} - \frac{\partial V}{\partial Z_i} \hat{k} \quad (\text{A.3})$$

$$\begin{aligned} E_{\mu jx} &= -m_{jx} \frac{\partial}{\partial X_i} \frac{(X_i - X_j)}{R_{ij}^3} \\ &= -\frac{m_{jx}}{R_{ij}^3} \frac{\partial (X_i - X_j)}{\partial X_i} + \frac{3m_{jx} (X_i - X_j)}{R_{ij}^4} \frac{\partial R_{ij}}{\partial X_i} \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

avec le même résultat pour les autres composantes de $\vec{E}_{\mu j}$ et $\vec{E}_{\mu i}$.

Mais comme les molécules sont placées selon l'axe z, on a

$$\vec{R}_{ij} = (Z_i - Z_j)\hat{k}$$

et

$$\frac{\partial R_{ij}}{\partial X_i} = \frac{\partial R_{ij}}{\partial Y_i} = 0$$

Alors que

$$\frac{\partial R_{ij}}{\partial Z_i} = 1$$

Ce qui nous donne comme composantes

$$E_{\mu jx} = -\frac{m_{jx}}{R_{ij}^3} = -\frac{\alpha_j E_0 x}{R_{ij}^3}$$

$$E_{\mu jy} = -\frac{m_{jy}}{R_{ij}^3} = -\frac{\alpha_j E_0 y}{R_{ij}^3}$$

$$E_{\mu j z} = -\frac{m_{jz}}{R_{ij}^3} + \frac{3m_{jz}}{R_{ij}^3} = \frac{2m_{jz}}{R_{ij}^3} = \frac{2\alpha_j E_0 z}{R_{ij}^3}$$

Portant ces composantes dans l'équation (1.18) on aura

$$\mu_{ix} = \alpha_i \left(E_{0x} - \frac{\alpha_j E_{0x}}{R_{ij}^3} \right) = \alpha_i E_{0x} \left(1 - \frac{\alpha_j}{R_{ij}^3} \right)$$

$$\mu_{ix} = \frac{\alpha_i E_{0x}}{(1 - \alpha_j R_{ij}^{-3})^{-1}} = \frac{\alpha_i E_{0x}}{1 + \alpha_j R_{ij}^{-3}}$$

On obtiendra ainsi

$$\vec{\mu}_i = \left(\frac{\alpha_i E_{0x}}{1 + \alpha_j R_{ij}^{-3}}, \frac{\alpha_i E_{0y}}{1 + \alpha_j R_{ij}^{-3}}, \frac{\alpha_i E_{0z}}{1 - 2\alpha_j R_{ij}^{-3}} \right) \quad (A.5)$$

d'où

$$\left(\frac{\partial \vec{\mu}_i}{\partial E_0} \right) \cdot \hat{e} = \frac{\partial}{\partial E_0} \left\{ \frac{\alpha_i \vec{E}_0 \cdot \hat{e}_x}{1 + \alpha_j R_{ij}^{-3}} + \frac{\alpha_i \vec{E}_0 \cdot \hat{e}_y}{1 + \alpha_j R_{ij}^{-3}} + \frac{\alpha_i \vec{E}_0 \cdot \hat{e}_z}{1 - 2\alpha_j R_{ij}^{-3}} \right\}$$

or on peut écrire

$$\vec{E}_0 \cdot \hat{e}_x = E_0 \cos^2 \theta, \quad \vec{E}_0 \cdot \hat{e}_y = E_0 \cos^2 \phi, \quad \vec{E}_0 \cdot \hat{e}_z = E_0 \cos^2 \psi$$

donc

$$\left(\frac{\partial \vec{\mu}_i}{\partial E_0} \right) \cdot \hat{e} = \frac{\alpha_i}{1 + \alpha_j R_{ij}^{-3}} \cos^2 \theta + \frac{\alpha_i}{1 + \alpha_j R_{ij}^{-3}} \cos^2 \phi + \frac{\alpha_i}{1 - 2\alpha_j R_{ij}^{-3}} \cos^2 \psi$$

De même on aura

$$\left(\frac{\partial \vec{\mu}_j}{\partial E_0} \right) \cdot \hat{e} = \frac{\alpha_j}{1 + \alpha_i R_{ij}^{-3}} \cos^2 \theta + \frac{\alpha_j}{1 + \alpha_i R_{ij}^{-3}} \cos^2 \phi + \frac{\alpha_j}{1 - 2\alpha_i R_{ij}^{-3}} \cos^2 \psi$$

Comme on est intéressé par la valeur moyenne de cette expression et que la polarisabilité et le champ sont considérés comme constants, on prend la moyenne statistique des cosinus carrés qui est de 1/3 et on obtient

$$\left\langle \frac{\partial \vec{\mu}_i}{\partial E_0} \cdot \hat{e} \right\rangle = \frac{(2/3)\alpha_i}{1 + \alpha_j R_{ij}^{-3}} + \frac{(1/3)\alpha_i}{1 - 2\alpha_j R_{ij}^{-3}} \quad (\text{A.6})$$

La polarisabilité variant avec la distance à cause des forces d'interaction, on introduira donc, pour plus de simplicité, la polarisabilité moyenne α_{0i} d'une molécule isolée.

$$\left\langle \frac{\partial \vec{\mu}_i}{\partial E_0} \cdot \hat{e} \right\rangle - \alpha_{0i} = (\alpha_i - \alpha_{0i}) + \frac{(2/3)\alpha_i}{1 + \alpha_j R_{ij}^{-3}} + \frac{(1/3)\alpha_i}{1 - 2\alpha_j R_{ij}^{-3}} - \alpha_i$$

En plaçant les 3 derniers termes au même dénominateur on obtient

$$\begin{aligned} \left\langle \frac{\partial \vec{\mu}_i}{\partial E_0} \cdot \hat{e} \right\rangle - \alpha_{0i} &= (\alpha_i - \alpha_{0i}) + \frac{2\alpha_i \alpha_j^2 R_{ij}^{-6}}{(1 + \alpha_j / R_{ij}^3)(1 - 2\alpha_j / R_{ij}^3)} \\ &= (\alpha_i - \alpha_{0i}) + \frac{2\alpha_i \alpha_j^2}{(R_{ij}^3 + \alpha_j)(R_{ij}^3 - 2\alpha_j)} \end{aligned}$$

De la même façon on trouve

$$\left\langle \frac{\partial \vec{\mu}_j}{\partial E_0} \cdot \hat{e} \right\rangle - \alpha_{0j} = (\alpha_j - \alpha_{0j}) + \frac{2\alpha_j \alpha_i^2}{(R_{ij}^3 + \alpha_i)(R_{ij}^3 - 2\alpha_i)}$$

Ce qui nous donne finalement

$$\begin{aligned}
\left\langle \frac{\partial(\vec{\mu}_i + \vec{\mu}_j)}{\partial E_0} \cdot \hat{e} \right\rangle - \alpha_{0i} - \alpha_{0j} &= (\alpha_i - \alpha_{0i}) + (\alpha_j - \alpha_{0j}) \\
&+ \frac{2\alpha_i \alpha_j^2}{(R_{ij}^3 + \alpha_j)(R_{ij}^3 - 2\alpha_j)} \\
&+ \frac{2\alpha_j \alpha_i^2}{(R_{ij}^3 + \alpha_i)(R_{ij}^3 - 2\alpha_i)} \quad (\text{A.7})
\end{aligned}$$

APPENDICE B

DERIVATION DE $(\vec{\mu}_i + \vec{\mu}_j)^2 - \mu_0^2$

Si on utilise les composantes suivantes

$$\begin{aligned}\mu_{ix} &= \alpha_i E_{\mu jx} & \mu_{jx} &= \mu_{0x} + \alpha_j E_{\mu ix} \\ \mu_{iy} &= \alpha_i E_{\mu jy} & \mu_{jy} &= \mu_{0y} + \alpha_j E_{\mu iy} \\ \mu_{iz} &= \alpha_i E_{\mu jz} & \mu_{jz} &= \mu_{0z} + \alpha_j E_{\mu iz}\end{aligned}$$

dans le potentiel dipolaire décrit dans l'appendice A on trouvera comme composantes du champ

$$\begin{aligned}E_{\mu ix} &= -\mu_{ix}/R_{ij}^3 & E_{\mu jx} &= -\mu_{jx}/R_{ij}^3 \\ E_{\mu iy} &= -\mu_{iy}/R_{ij}^3 & E_{\mu jy} &= -\mu_{jy}/R_{ij}^3 \\ E_{\mu iz} &= 2\mu_{iz}/R_{ij}^3 & E_{\mu jz} &= 2\mu_{jz}/R_{ij}^3\end{aligned}$$

Calculons la composante selon l'axe x

$$\begin{aligned}\mu_{ix} &= \alpha_i E_{\mu jx} = -\alpha_i \mu_{jx} R_{ij}^{-3} \\ &= -\alpha_i R_{ij}^{-3} (\mu_{0x} + \alpha_j E_{\mu ix}) \\ &= -\alpha_i \mu_{0x} R_{ij}^{-3} - \alpha_i \alpha_j R_{ij}^{-3} (-\mu_{ix} R_{ij}^{-3}) \\ &= -\alpha_i \mu_{0x} R_{ij}^{-3} + \alpha_i \alpha_j R_{ij}^{-6} (\alpha_i E_{\mu jx}) \\ &= -\alpha_i \mu_{0x} R_{ij}^{-3} + \alpha_i^2 \alpha_j R_{ij}^{-6} (-\mu_{jx} R_{ij}^{-3})\end{aligned}$$

Négligeant le terme en R_{ij}^{-9} on obtient

$$\mu_{ix} = -\alpha_i \mu_{0x} R_{ij}^{-3} \quad (B.1)$$

Pour la composante de la molécule j on a

$$\begin{aligned} \mu_{jx} &= \mu_{0x} + \alpha_j E_{\mu_{ix}} = \mu_{0x} + \alpha_j (-\mu_{ix} R_{ij}^{-3}) \\ &= \mu_{0x} - \alpha_j R_{ij}^{-3} (\alpha_i E_{\mu_{jx}}) \\ &= \mu_{0x} - \alpha_i \alpha_j R_{ij}^{-3} (-\mu_{jx} R_{ij}^{-3}) \\ &= \mu_{0x} + \alpha_i \alpha_j R_{ij}^{-6} (\mu_{0x} + \alpha_j E_{\mu_{ix}}) \\ &= \mu_{0x} + \alpha_i \alpha_j \mu_{0x} R_{ij}^{-6} + \alpha_i \alpha_j^2 R_{ij}^{-6} (-\mu_{ix} R_{ij}^{-3}) \end{aligned}$$

Encore une fois en négligeant le terme en R_{ij}^{-9} on obtient

$$\mu_{jx} = \mu_{0x} + \alpha_i \alpha_j \mu_{0x} R_{ij}^{-6} \quad (B.2)$$

Si on fait les mêmes développements selon les autres axes on aura

$$\begin{aligned} \mu_{ix} &= -\alpha_i \mu_{0x} R_{ij}^{-3} & \mu_{jx} &= \mu_{0x} + \alpha_i \alpha_j \mu_{0x} R_{ij}^{-6} \\ \mu_{iy} &= -\alpha_i \mu_{0y} R_{ij}^{-3} & \mu_{jy} &= \mu_{0y} + \alpha_i \alpha_j \mu_{0y} R_{ij}^{-6} \\ \mu_{iz} &= 2\alpha_i \mu_{0z} R_{ij}^{-3} & \mu_{jz} &= \mu_{0z} + 4\alpha_i \alpha_j \mu_{0z} R_{ij}^{-6} \end{aligned}$$

Si on les transforme en coordonnées sphériques à l'aide de

$$\mu_{0x} = \mu_0 \sin\theta \cos\phi$$

$$\mu_{0y} = \mu_0 \sin\theta \sin\phi$$

$$\mu_{0z} = \mu_0 \cos\theta$$

on aura

$$\mu_{ix} = -\alpha_i \mu_0 R_{ij}^{-3} \sin\theta \cos\phi$$

$$\mu_{iy} = -\alpha_i \mu_0 R_{ij}^{-3} \sin\theta \sin\phi$$

$$\mu_{iz} = 2\alpha_i \mu_0 R_{ij}^{-3} \cos\theta$$

$$\mu_{jx} = \mu_0 \sin\theta \cos\phi + \alpha_i \alpha_j \mu_0 R_{ij}^{-6} \sin\theta \cos\phi$$

$$\mu_{jy} = \mu_0 \sin\theta \sin\phi + \alpha_i \alpha_j \mu_0 R_{ij}^{-6} \sin\theta \sin\phi$$

$$\mu_{jz} = \mu_0 \cos\theta + 4\alpha_i \alpha_j \mu_0 R_{ij}^{-6} \cos\theta$$

Or

$$\begin{aligned} (\vec{\mu}_i + \vec{\mu}_j)^2 &= \mu_{ix}^2 + \mu_{iy}^2 + \mu_{iz}^2 + 2\mu_{ix}\mu_{jx} + 2\mu_{iy}\mu_{jy} \\ &\quad + 2\mu_{iz}\mu_{jz} + \mu_{jx}^2 + \mu_{jy}^2 + \mu_{jz}^2 \end{aligned}$$

Si on laisse tomber les termes en R_{ij}^{-9} on obtient

$$\mu_{ix}^2 = \alpha_i^2 \mu_0^2 R_{ij}^{-6} \sin^2\theta \cos^2\phi$$

$$\mu_{iy}^2 = \alpha_i^2 \mu_0^2 R_{ij}^{-6} \sin^2\theta \sin^2\phi$$

$$\mu_{iz}^2 = 4\alpha_i^2 \mu_0^2 R_{ij}^{-6} \cos^2\theta$$

$$2\mu_{ix}\mu_{jx} = -2\alpha_i \mu_0^2 R_{ij}^{-3} \sin^2\theta \cos^2\phi$$

$$2\mu_{iy}\mu_{jy} = -2\alpha_i \mu_0^2 R_{ij}^{-3} \sin^2\theta \sin^2\phi$$

$$2\mu_{iz}\mu_{jz} = 4\alpha_i \mu_0^2 R_{ij}^{-3} \cos^2\theta$$

$$\mu_{jx}^2 = \mu_0^2 \sin^2\theta \cos^2\phi + 2\alpha_i \alpha_j \mu_0^2 R_{ij}^{-6} \sin^2\theta \cos^2\phi$$

$$\mu_{jy}^2 = \mu_0^2 \sin^2\theta \sin^2\phi + 2\alpha_i \alpha_j \mu_0^2 R_{ij}^{-6} \sin^2\theta \sin^2\phi$$

$$\mu_{jz}^2 = \mu_0^2 \cos^2\theta + 8\alpha_i \alpha_j \mu_0^2 R_{ij}^{-6} \cos^2\theta$$

$$\begin{aligned}
(\vec{\mu}_i + \vec{\mu}_j)^2 &= \alpha_i^2 \mu_0^2 R_{ij}^{-6} \sin^2 \theta (\sin^2 \phi + \cos^2 \phi) + 4 \alpha_i^2 \mu_0^2 R_{ij}^{-6} \cos^2 \theta \\
&\quad - 2 \alpha_i \mu_0^2 R_{ij}^{-3} \sin^2 \theta (\sin^2 \phi + \cos^2 \phi) + 4 \alpha_i \mu_0^2 R_{ij}^{-3} \cos^2 \theta \\
&\quad + \mu_0^2 \sin^2 \theta (\sin^2 \phi + \cos^2 \phi) + \mu_0^2 \cos^2 \theta \\
&\quad + 2 \alpha_i \alpha_j \mu_0^2 R_{ij}^{-6} \sin^2 \theta (\sin^2 \phi + \cos^2 \phi) + 8 \alpha_i \alpha_j \mu_0^2 R_{ij}^{-6} \cos^2 \theta
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
(\vec{\mu}_i + \vec{\mu}_j)^2 &= \alpha_i^2 \mu_0^2 R_{ij}^{-6} (\sin^2 \theta + \cos^2 \theta) + 3 \alpha_i^2 \mu_0^2 R_{ij}^{-6} \cos^2 \theta \\
&\quad + 2 \alpha_i \mu_0^2 R_{ij}^{-3} (-\sin^2 \theta + 2 \cos^2 \theta) + \mu_0^2 (\sin^2 \theta + \cos^2 \theta) \\
&\quad + 2 \alpha_i \alpha_j \mu_0^2 R_{ij}^{-6} (\sin^2 \theta + \cos^2 \theta) + 6 \alpha_i \alpha_j \mu_0^2 R_{ij}^{-6} \cos^2 \theta
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
(\vec{\mu}_i + \vec{\mu}_j)^2 &= \mu_0^2 + 2 \alpha_i \mu_0^2 R_{ij}^{-3} (3 \cos^2 \theta - 1) \\
&\quad + 2 \alpha_i \alpha_j \mu_0^2 R_{ij}^{-6} (3 \cos^2 \theta + 1) + \alpha_i^2 \mu_0^2 R_{ij}^{-6} (3 \cos^2 \theta + 1)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
(\vec{\mu}_i + \vec{\mu}_j)^2 - \mu_0^2 &= 2 \alpha_i \mu_0^2 R_{ij}^{-3} (3 \cos^2 \theta - 1) \\
&\quad + \alpha_i (\alpha_i + 2 \alpha_j) \mu_0^2 R_{ij}^{-3} (3 \cos^2 \theta + 1) \quad (\text{B.3})
\end{aligned}$$

APPENDICE C

DERIVATION DE L'ENERGIE $U_{\alpha\mu}$

L'énergie à employer pour l'interaction dipôle-dipôle induit peut s'écrire

$$U_{\alpha\mu} = \frac{1}{2}(\alpha_i E_i^2 + \alpha_j E_j^2) - \frac{1}{2}(\vec{\mu}_i \cdot \vec{E}_i + \vec{\mu}_j \cdot \vec{E}_j) \quad (C.1)$$

où

$$\begin{aligned} \vec{\mu}_i &= \alpha_i \vec{E}_i \\ \vec{\mu}_j &= \vec{\mu}_0 + \alpha_j \vec{E}_j \end{aligned}$$

On peut transformer l'équation (C.1)

$$\begin{aligned} U_{\alpha\mu} &= \frac{1}{2}(\alpha_i \vec{E}_i \cdot \vec{E}_i + \alpha_j \vec{E}_j \cdot \vec{E}_j) - \frac{1}{2}(\vec{\mu}_i \cdot \vec{E}_i + \vec{\mu}_j \cdot \vec{E}_j) \\ &= \frac{1}{2}[\vec{\mu}_i \cdot \vec{E}_i + (\vec{\mu}_j - \vec{\mu}_0) \cdot \vec{E}_j] - \frac{1}{2}(\vec{\mu}_i \cdot \vec{E}_i + \vec{\mu}_j \cdot \vec{E}_j) \\ &= \frac{1}{2}(\vec{\mu}_i \cdot \vec{E}_i + \vec{\mu}_j \cdot \vec{E}_j) - \frac{1}{2}\vec{\mu}_0 \cdot \vec{E}_j - \frac{1}{2}(\vec{\mu}_i \cdot \vec{E}_i + \vec{\mu}_j \cdot \vec{E}_j) \\ U_{\alpha\mu} &= - \frac{1}{2} \vec{\mu}_0 \cdot \vec{E}_j \quad (C.2) \end{aligned}$$

Utilisant les composantes du moment dipolaire et les composantes du champ, trouvées dans l'appendice B, on calcule

$$\vec{\mu}_0 \cdot \vec{E}_j = \mu_{0x} E_{jx} + \mu_{0y} E_{jy} + \mu_{0z} E_{jz}$$

$$\begin{aligned}
E_{jx} &= -\mu_{ix} R_{ij}^{-3} = -\alpha_i E_{ix} R_{ij}^{-3} \\
&= -\alpha_i R_{ij}^{-3} (-\mu_{jx} R_{ij}^{-3}) \\
&= \alpha_i R_{ij}^{-6} (\mu_{0x} + \alpha_j E_{jx}) \\
&= \alpha_i \mu_{0x} R_{ij}^{-6} + \alpha_i \alpha_j R_{ij}^{-6} (-\mu_{ix} R_{ij}^{-3})
\end{aligned}$$

négligeant le terme en R_{ij}^{-9} on obtient

$$E_{jx} = \alpha_i \mu_{0x} R_{ij}^{-6} \quad (C.3)$$

De la même façon on a

$$E_{jy} = \alpha_i \mu_{0y} R_{ij}^{-6} \quad (C.4)$$

Tandis que

$$\begin{aligned}
E_{jz} &= 2\mu_{iz} R_{ij}^{-3} = 2\alpha_i R_{ij}^{-3} E_{iz} \\
&= 2\alpha_i R_{ij}^{-3} (2\mu_{jz} R_{ij}^{-3}) \\
&= 4\alpha_i R_{ij}^{-6} (\mu_{0z} + \alpha_j E_{jz}) \\
E_{jz} &= 4\alpha_i \mu_{0z} R_{ij}^{-6} \quad (C.5)
\end{aligned}$$

En coordonnées polaires on obtient

$$\begin{aligned}
\mu_{0x} E_{jx} &= \alpha_i \mu_0^2 R_{ij}^{-6} \sin^2 \theta \cos^2 \phi \\
\mu_{0y} E_{jy} &= \alpha_i \mu_0^2 R_{ij}^{-6} \sin^2 \theta \sin^2 \phi \\
\mu_{0z} E_{jz} &= 4\alpha_i \mu_0^2 R_{ij}^{-6} \cos^2 \theta
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\vec{\mu}_0 \cdot \vec{E}_j &= \alpha_i \mu_0^2 R_{ij}^{-6} \sin^2 \theta (\sin^2 \phi + \cos^2 \phi) \\ &\quad + \alpha_i \mu_0^2 R_{ij}^{-6} \cos^2 \theta + 3\alpha_i \mu_0^2 R_{ij}^{-6} \cos^2 \theta\end{aligned}$$

$$\vec{\mu}_0 \cdot \vec{E}_j = \alpha_i \mu_0^2 R_{ij}^{-6} (\sin^2 \theta + \cos^2 \theta) + 3\alpha_i \mu_0^2 R_{ij}^{-6} \cos^2 \theta \quad (C.6)$$

Si on porte dans l'équation (C.2) on a finalement

$$U_{\alpha\mu} = -\frac{1}{2} \alpha_i \mu_0^2 R_{ij}^{-6} (3\cos^2 \theta + 1) \quad (C.7)$$

APPENDICE D

DERIVATION DE $B_{or}(\alpha\mu)$

Evaluons l'intégrale de l'équation (1.33) en remplaçant

$$d\tau = R_{ij}^2 dR_{ij} \sin\theta d\theta d\phi d\Omega$$

On aura alors

$$\begin{aligned} B_{or}(\alpha\mu) = & \frac{4\pi N^2}{9\Omega kT} \int \{ 2\alpha_i \mu_0^2 R_{ij}^{-3} (3\cos^2\theta - 1) + \alpha_i (\alpha_i + 2\alpha_j) \mu_0^2 \\ & R_{ij}^{-6} (3\cos^2\theta + 1) \} \{ 1 + \frac{\alpha_i \mu_0^2}{2kT} R_{ij}^{-6} (3\cos^2\theta + 1) \} \\ & \{ \exp(-U_0/kT) \} R_{ij}^2 dR_{ij} \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \int d\Omega \end{aligned}$$

que l'on peut simplifier et réaménager de façon à obtenir la somme d'intégrales

$$\begin{aligned} B_{or}(\alpha\mu) = & \frac{8\pi^2 N^2}{9kT} \{ \int 2\alpha_i \mu_0^2 R_{ij}^{-3} (3\cos^2\theta - 1) \exp(-U_0/kT) R_{ij}^2 dR_{ij} \sin\theta d\theta \\ & + \int \alpha_i (\alpha_i + 2\alpha_j) \mu_0^2 R_{ij}^{-6} (3\cos^2\theta + 1) \exp(-U_0/kT) R_{ij}^2 dR_{ij} \sin\theta d\theta \\ & + \int \frac{\alpha_i^2 \mu_0^4}{kT} R_{ij}^{-9} (9\cos^4\theta - 1) \exp(-U_0/kT) R_{ij}^2 dR_{ij} \sin\theta d\theta \\ & + \dots \end{aligned} \tag{D.1}$$

mieux représentée par la série suivante:

$$B_{or}(\alpha\mu) = \frac{8\pi^2 N^2}{9kT} (I_1 + I_2 + I_3 + \dots) \quad (D.2)$$

laquelle sera étudiée séparément pour fin de clarté.

D.1 EVALUATION DE L'INTEGRALE I_1

Dans l'équation (D.1), l'intégrale I_1 correspond à

$$I_1 = 2\alpha_i \mu_0^2 \int_0^\infty R_{ij}^{-3} \exp(-U_0/kT) R_{ij}^2 dR_{ij} \int_0^\pi (3\cos^2\theta - 1) \sin\theta d\theta$$

Une partie de cette intégrale peut être facilement solutionnée grâce à l'équation (1.25)

$$\int_0^\infty R_{ij}^{-n} \exp(-U_0/kT) R_{ij}^2 dR_{ij} = \frac{1}{12} R_0^{3-n} y^{-4} H_n(y) \quad (1.25)$$

On réduit ainsi l'intégrale I_1 à

$$I_1 = \frac{1}{6} \alpha_i \mu_0^2 y^{-4} H_3(y) \{ 2 \int_0^\pi \sin\theta d\theta - 3 \int_0^\pi \sin^3\theta d\theta \}$$

en modifiant légèrement l'expression $(3\cos^2\theta - 1)$. Ce qui nous permet d'obtenir

$$I_1 = \frac{1}{6} \alpha_i \mu_0^2 y^{-4} H_3(y) [-2\cos\theta - \cos^3\theta + 3\cos\theta]_0^\pi$$

$$I_1 = \frac{1}{6} \alpha_i \mu_0^2 y^{-4} H_3(y) [\cos\theta - \cos^3\theta]_0^\pi = 0$$

$$\text{Donc} \quad I_1 = 0 \quad (D.3)$$

D.2 EVALUATION DE L'INTEGRALE I_2

L'intégrale I_2 est représentée par

$$I_2 = \alpha_i(\alpha_i + 2\alpha_j)\mu_0^2 \int_0^\infty R_{ij}^{-6} \exp(-U_0/kT) R_{ij}^2 dR_{ij} \int_0^\pi (3\cos^2\theta + 1)\sin\theta d\theta$$

dans l'équation (D.1). On peut solutionner partiellement l'intégrale à partir de l'équation (1.25), ce qui nous permet de la réduire à ceci

$$I_2 = \frac{\alpha_i(\alpha_i + 2\alpha_j)\mu_0^2}{12 R_0^3} y^{-4} H_6(y) \{ 4 \int_0^\pi \sin\theta d\theta - 3 \int_0^\pi \sin^3\theta d\theta \}$$

où l'expression $(3\cos^2\theta + 1)$ a été modifiée pour nous donner la solution suivante

$$I_2 = \frac{\alpha_i(\alpha_i + 2\alpha_j)\mu_0^2}{12 R_0^3} y^{-4} H_6(y) [-4\cos\theta - \cos^3\theta + 3\cos\theta]_0^\pi$$

C'est-à-dire

$$I_2 = \frac{\alpha_i(\alpha_i + 2\alpha_j)\mu_0^2}{3 R_0^3} y^{-4} H_6(y) \quad (D.4)$$

D.3 EVALUATION DE L'INTEGRALE I_3

Le dernier terme de l'équation (D.1) est représenté par l'intégrale suivante

$$I_3 = \frac{\alpha_i^2 \mu_0^4}{kT} \int_0^\infty R_{ij}^{-9} \exp(-U_0/kT) R_{ij}^2 dR_{ij} \int_0^\pi (9\cos^4\theta - 1)\sin\theta d\theta$$

La première partie de cette intégrale est évaluée par l'équation (1.25) tandis que la deuxième partie est légèrement transformée pour nous donner

$$I_3 = \frac{\alpha_i^2 \mu_0^4}{12kTR_0^6} y^{-4} H_9(y) \left\{ 8 \int_0^\pi \sin \theta \, d\theta - 18 \int_0^\pi \sin^3 \theta \, d\theta + 9 \int_0^\pi \sin^5 \theta \, d\theta \right\}$$

et dont la solution

$$\begin{aligned} I_3 &= \frac{\alpha_i^2 \mu_0^4}{12kTR_0^6} y^{-4} H_9(y) \left[-8 \cos \theta - \frac{18}{3} \cos^3 \theta + 18 \cos \theta - 9 \cos \theta \right. \\ &\quad \left. + \frac{18}{3} \cos^3 \theta - \frac{9}{5} \cos^5 \theta \right]_0^\pi \\ &= \frac{\alpha_i^2 \mu_0^4}{12kTR_0^6} y^{-4} H_9(y) \left[\cos \theta - \frac{9}{5} \cos^5 \theta \right]_0^\pi \end{aligned}$$

nous donne la valeur

$$I_3 = \frac{2 \alpha_i^2 \mu_0^4}{15 kT R_0^6} y^{-4} H_9(y) \quad (D.5)$$

D.4 EVALUATION DE L'EQUATION (D.2)

Reportant les équations (D.3), (D.4) et (D.5) dans l'équation (D.2), on obtient

$$\begin{aligned} B_{or}(\alpha\mu) &= \frac{8\pi^2 N^2}{9kT} \left\{ \frac{\alpha_i(\alpha_i + 2\alpha_j)\mu_0^2}{3 R_0^3} y^{-4} H_6(y) \right. \\ &\quad \left. + \frac{2\alpha_i^2 \mu_0^4}{15 kT R_0^6} y^{-4} H_9(y) + \dots \right\} \end{aligned}$$

Posant $\tau = \mu_0^2 / \epsilon_0 R_0^3$ et $y^2 = 4\epsilon_0 / kT$, on a alors

$$B_{or}(\alpha\mu) = \frac{8\pi^2 N^2}{27 kT} \left\{ \alpha_i(\alpha_i + 2\alpha_j) \frac{kT\tau}{4y^2} H_6(y) + \frac{1}{40} \alpha_i^2 \tau^2 kT H_9(y) + \dots \right\}$$

$$B_{or}(\alpha\mu) = \frac{2}{27} \pi^2 N^2 \alpha_i \tau \left\{ (\alpha_i + 2\alpha_j) y^{-2} H_6(y) + \frac{1}{10} \alpha_i \tau H_9(y) \right\} \quad (D.6)$$

APPENDICE E

DERIVATION DE $B_{or}(R)$

Si la direction du quadrupôle est telle que les composantes xy, yz et xz disparaissent, alors le potentiel pour un quadrupôle s'exprimera par

$$V_{\theta} = \frac{1}{2} R_{ij}^{-5} \{ \theta_{xx} [3(X_i - X_j)^2 - R_{ij}^2] + \theta_{yy} [3(Y_i - Y_j)^2 - R_{ij}^2] + \theta_{zz} [3(Z_i - Z_j)^2 - R_{ij}^2] \} \quad (E.1)$$

On peut simplifier ce potentiel dans le cas où la molécule possède une symétrie axiale selon z. On obtient alors

$$V_{\theta} = \frac{1}{2} \theta R_{ij}^{-5} [3(Z_i - Z_j)^2 - R_{ij}^2] \quad (E.2)$$

où le moment quadrupolaire de N_2O

$$\theta = \theta_{zz} - \frac{1}{2}(\theta_{xx} + \theta_{yy})$$

Donc le champ $E_{\theta} = -\text{grad}_i V_{\theta}$ a comme composantes

$$E_{\theta x} = -\frac{\partial V_{\theta}}{\partial X_i} = -\frac{3\theta}{2R_{ij}^5} (X_i - X_j) \left[\frac{5(Z_i - Z_j)^2}{R_{ij}^2} - 1 \right]$$
$$E_{\theta y} = -\frac{\partial V_{\theta}}{\partial Y_i} = -\frac{3\theta}{2R_{ij}^5} (Y_i - Y_j) \left[\frac{5(Z_i - Z_j)^2}{R_{ij}^2} - 1 \right]$$

$$E_{\theta z} = - \frac{\partial V_{\theta}}{\partial Z_i} = - \frac{3\theta}{2R_{ij}^5} (Z_i - Z_j) \left[\frac{5(Z_i - Z_j)^2}{R_{ij}^2} - 3 \right]$$

Si on les transforme en coordonnées sphériques à l'aide de

$$(X_i - X_j) = R_{ij} \sin\theta \cos\phi$$

$$(Y_i - Y_j) = R_{ij} \sin\theta \sin\phi$$

$$(Z_i - Z_j) = R_{ij} \cos\theta$$

et qu'on les porte dans le moment induit de l'équation (1.27), on obtient les composantes

$$\mu_{ix} = - \frac{3 \alpha_i \theta}{2R_{ij}^4} \sin\theta \cos\phi (5\cos^2\theta - 1)$$

$$\mu_{iy} = - \frac{3 \alpha_i \theta}{2R_{ij}^4} \sin\theta \sin\phi (5\cos^2\theta - 1)$$

$$\mu_{iz} = - \frac{3 \alpha_i \theta}{2R_{ij}^4} \cos\theta (5\cos^2\theta - 3)$$

Comme $\mu_i^2 = \mu_{ix}^2 + \mu_{iy}^2 + \mu_{iz}^2$ on obtiendra

$$\mu_i^2 = \frac{9\alpha_i^2\theta^2}{4R_{ij}^8} \{ \sin^2\theta(5\cos^2\theta-1)^2(\sin^2\phi+\cos^2\phi) + \cos^2\theta(5\cos^2\theta-3)^2 \}$$

$$\mu_i^2 = (\vec{\mu}_i + \vec{\mu}_j)^2 - \mu_0^2 = \frac{9 \alpha_i^2 \theta^2}{4R_{ij}^8} \{ 5\cos^4\theta - 2\cos^2\theta + 1 \} \quad (E.3)$$

car μ_0 et μ_j ne sont pas considérés dans ce cas-ci. Si on porte cette valeur dans l'équation (1.16) on obtient

$$B_{or}(R) = \frac{\pi N^2 \alpha_i^2 \theta^2}{\Omega kT} \int R_{ij}^{-8} (5\cos^4\theta - 2\cos^2\theta + 1) \exp(-U_{ij}/kT) d\tau$$

Utilisant le potentiel de Lennard-Jones 6-12 déjà défini, on obtient

$$B_{or}(R) = \frac{\pi N^2 \alpha_i^2 \theta^2}{\Omega kT} \int_0^\infty R_{ij}^{-8} \exp(-U_0/kT) R_{ij}^2 dR_{ij} \\ \int_0^\pi (5\cos^4\theta - 2\cos^2\theta + 1) \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \int d\Omega$$

A l'aide de l'équation (1.25) on trouve

$$B_{or}(R) = \frac{(\pi N \alpha_i \theta)^2}{6 kT R_0^5} y^{-4} H_8(y) \left\{ 5 \int_0^\pi \sin^5\theta d\theta \right. \\ \left. - 8 \int_0^\pi \sin^3\theta d\theta + 4 \int_0^\pi \sin\theta d\theta \right\}$$

et on a comme solution

$$B_{or}(R) = \frac{(\pi N \alpha_i \theta)^2}{6 kT R_0^5} y^{-4} H_8(y) \left\{ 5 \left[-\cos\theta + \frac{2}{3} \cos^3\theta - \frac{1}{5} \cos^5\theta \right]_0^\pi \right. \\ \left. - 8 \left[\frac{1}{3} \cos^3\theta - \cos\theta \right]_0^\pi - 4 [\cos\theta]_0^\pi \right\}$$

ou bien

$$B_{or}(R) = \frac{(\pi N \alpha_i \theta)^2}{6 kT R_0^5} y^{-4} H_8(y) \left[-\cos^5\theta + \frac{2}{3} \cos^3\theta - \cos\theta \right]_0^\pi$$

Ce qui nous donne finalement

$$B_{or}(R) = \frac{\left(\frac{2}{3} \pi N \alpha_i \theta \right)^2}{kT R_0^5} y^{-4} H_8(y) \quad (E.4)$$

APPENDICE F

EVALUATION DE $B_{\epsilon_{12}}$

F.1 CALCUL DES CONSTANTES COMMUNES AUX DIVERS TERMES DE B_{or}

Plusieurs constantes se retrouvent dans presque tous les termes de B_{or} . Afin d'éviter de répéter plusieurs fois les mêmes calculs, on évaluera ici les plus usuels.

$$\epsilon_0 = (\epsilon_0/k)k = 170.9 \times 1.38042 \times 10^{-16} = 2.36 \times 10^{-14}$$

$$y = (4\epsilon_0/kT)^{\frac{1}{2}} = (4 \times 170.9 \div 303.25)^{\frac{1}{2}} = 1.5014$$

$$\tau = \mu_0^2 / \epsilon_0 R_0^3 = \frac{(0.18 \times 10^{-18})^2}{2.36 \times 10^{-14} \times (3.61 \times 10^{-8})^3} = 0.0292$$

$$kT = 1.38042 \times 10^{-16} \times 303.25 = 4.1861 \times 10^{-14}$$

$$(\pi N \alpha_i)^2 = (\pi \times 6.023 \times 10^{23} \times 1.63 \times 10^{-24})^2 = 9.5126$$

A partir du graphique de la figure (5.1) on peut évaluer les différentes fonctions $H_n(y)$ comme étant

$$H_6(y) = 30.70$$

$$H_{11}(y) = 14.65$$

$$H_8(y) = 20.65$$

$$H_{14}(y) = 11.85$$

$$H_9(y) = 18.00$$

$$H_{16}(y) = 10.85$$

Les valeurs des autres constantes sont prises dans le tableau (5.1).

F.2 CALCUL DE $B_{or}(R)$

De l'équation (1.29)

$$B_{or}(R) = \frac{4(\pi N \alpha_i)^2}{9 kT R_0^5} y^{-4} H_8(y) \theta^2$$

on a

$$B_{or}(R) = \frac{4 \times 9.5126 \times (1.5014)^{-4} \times 20.65 \times \theta^2}{9 \times 4.1861 \times 10^{-14} \times (3.61 \times 10^{-8})^5}$$

$$B_{or}(R) = 66.95 \times 10^{50} \theta^2 \quad (F.1)$$

F.3 CALCUL DE $B_{or}(\alpha\mu)$

De l'équation (1.34)

$$B_{or}(\alpha\mu) = \frac{2(\pi N \alpha_i)^2 \tau}{27 \alpha_i} \{ (\alpha_i + 2\alpha_j) y^{-2} H_8(y) + \frac{1}{10} \alpha_i \tau H_9(y) \}$$

on tire

$$\alpha_i + 2\alpha_j = 1.63 \times 10^{-24} + 2 \times 3.03 \times 10^{-24} = 7.69 \times 10^{-24}$$

et on obtient ainsi

$$B_{or}(\alpha\mu) = \frac{2 \times 9.5126 \times 0.0292}{27 \times 1.63 \times 10^{-24}} \left\{ \frac{7.69 \times 10^{-24} \times 30.70}{(1.5014)^{-2}} + (1.63 \times 10^{-24} \times 0.0292 \times 18) \div 10 \right\}$$

$$B_{or}(\alpha\mu) = 1.2623 \times 10^{22} (1.0473 \times 10^{-22} + 8.5673 \times 10^{-26})$$

$$B_{or}(\alpha\mu) = 1.3231 \quad (F.2)$$

F.4 CALCUL DE $\Delta B_{or}(\alpha\theta)$

De l'équation (1.36)

$$\Delta B_{or}(\alpha\theta) = \frac{123}{1260} \frac{(\pi N \alpha_i)^2 \alpha_i}{\epsilon_0^2 R_0^{13}} H_{16}(y) \theta^4$$

on trouve

$$\Delta B_{or}(\alpha\theta) = \frac{123 \times 9.5126 \times 1.63 \times 10^{-24} \times 10.85}{1260 \times (2.36 \times 10^{-14})^2 \times (3.61 \times 10^{-8})^{13}}$$

$$\Delta B_{or}(\alpha\theta) = 16.69 \times 10^{100} \theta^4 \quad (F.3)$$

F.5 CALCUL DE $\Delta B_{or}(\alpha\alpha)$

De l'équation (1.37)

$$\Delta B_{or}(\alpha\alpha) = \frac{8(\pi N \alpha_i)^2 \alpha_j}{45 \epsilon_0 R_0^8} y^{-2} H_{11}(y) \theta^2$$

on a

$$\Delta B_{or}(\alpha\alpha) = \frac{8 \times 9.5126 \times 3.03 \times 10^{-24} \times 14.65 \times \theta^2}{45 \times 2.36 \times 10^{-14} \times (1.5014)^2 \times (3.61 \times 10^{-8})^8}$$

$$\Delta B_{or}(\alpha\alpha) = 4.89 \times 10^{50} \theta^2 \quad (F.4)$$

F.6 CALCUL DE $\Delta B_{or}(\kappa)$

On trouve la valeur de cette correction à partir de l'équation (1.38)

$$\Delta B_{or}(\kappa) = (4/5) \kappa^2 B_{or}(R)$$

et en employant la valeur $\kappa = 0.329$ trouvée par Bridge et Buckingham²⁹, on trouve

$$\Delta B_{or}(\kappa) = (4/5) \times (0.329)^2 B_{or}(R) = 0.0866 B_{or}(R)$$

Si on remplace la valeur de $B_{or}(R)$ déjà trouvée en fonction de θ^2 , on trouvera

$$B_{or}(\kappa) = 0.0866 \times 66.95 \times 10^{50} \theta^2$$

$$B_{or}(\kappa) = 5.80 \times 10^{50} \theta^2 \quad (F.5)$$

F.7 CALCUL DE $\Delta B_{or}(\text{anis})$

On peut calculer le dernier terme de correction à partir de l'équation (1.39)

$$\Delta B_{or}(\text{anis}) = \frac{2(\pi N \alpha_i)^2 D}{315 \epsilon_0 R_0^5} \{H_{14}(y) - \frac{5}{6} y^{-2} H_8(y)\} \theta^2$$

En employant le facteur de forme $D = 0.05$ calculé par Spurling et Masson⁴ pour N_2O , on obtient

$$\Delta B_{or}(\text{anis}) = \frac{2 \times 9.5126 \times 0.05}{315 \times 2.36 \times 10^{-14} \times (3.61 \times 10^{-8})^5} \left\{ 11.85 - \frac{5 \times 20.65}{6 \times (1.5014)^2} \right\} \theta^2$$

$$\Delta B_{or}(\text{anis}) = 0.352 \times 10^{50} \theta^2 \quad (F.6)$$

APPENDICE G

CALCUL DU MOMENT QUADRUPOLAIRE Θ DE N_2O

Si on utilise les paramètres calculés dans l'appendice F dans l'équation (5.1)

$$B_{\epsilon_{12}} - B_{ind} = B_{or}(R) + B_{or}(\alpha\mu) + \Delta B_{or}(\alpha\theta) \\ + \Delta B_{or}(\alpha\alpha) + \Delta B_{or}(\kappa) + \Delta B_{or}(anis)$$

on aura

$$10.48 = 66.95 \times 10^{50} \theta^2 + 1.3231 + 16.69 \times 10^{100} \theta^4 \\ + 4.89 \times 10^{50} \theta^2 + 5.80 \times 10^{50} \theta^2 + 0.35 \times 10^{50} \theta^2$$

que l'on peut écrire sous la forme

$$16.69 \times 10^{100} \theta^4 + 77.99 \times 10^{50} \theta^2 - 9.1569 = 0 \quad (G.1)$$

La solution de cette équation quadratique est donnée par

$$\theta^2 = \frac{-77.99 \times 10^{50} \pm (6082 \times 10^{100} + 4 \times 16.69 \times 9.157 \times 10^{100})^{\frac{1}{2}}}{33.38 \times 10^{100}} \\ = \frac{-77.99 \times 10^{50} \pm 81.81 \times 10^{50}}{3.38 \times 10^{100}}$$

Eliminant la valeur négative, on obtient comme solution

$$\theta^2 = 0.1145 \times 10^{-50}$$

Ce qui nous donne finalement

$$\theta = 3.38 \times 10^{-26} \text{ ues-cm}^2 \quad (G.2)$$

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- 1- R. Clausius, Die mechanische Warmmentheorie II, Braunschweig 62 (1879)
- 2- O.F. Mossotti, Mem. Mathem. Fisica Madena II 24, 49 (1850)
- 3- J.O. Hirschfelder, C.F. Curtiss et R.B. Bird, Molecular Theory of gases and Liquids, Wiley, New-York (1967)
- 4- T.H. Spurling et E.A. Mason, J. Chem. Phys. 46, 322 (1967)
- 5- A.D. Buckingham et J.A. Pople, Trans. Faraday Soc. 51, 1173 (1955)
- 6- S. Kirouac et T.K. Bose, J. Chem. Phys. 59, 3043 (1973)
- 7- A.D. Buckingham, J. Chem. Phys. 25, 428 (1956)
- 8- A.D. Buckingham et J.A. Pople, Trans. Faraday Soc. 51, 1029 (1955)
- 9- T.K. Bose et R.H. Cole, J. Chem. Phys. 52, 140 (1970)
- 10- R.H. Orcutt et R.H. Cole, J. Chem. Phys. 46, 697 (1967)
- 11- S. Kirouac et T.K. Bose, J. Chem. Phys. 64, 1580 (1976)
- 12- D. Vidal et M. Lallemand, J. Chem. Phys. 64, 4293 (1976)
- 13- L. Jansen et P. Mazur, Physica 21, 193 (1955)

- 14- P.J. Fortune et P.R. Certain, J. Chem. Phys. 61, 2620 (1974)
- 15- J. De Boer, F. Van der Moessen et C.A. Ten Seldem, Physica 19, 265 (1953)
- 16- D.B. DuPré et J.P. McTague, J. Chem. Phys. 50, 2024 (1969)
- 17- E.F. O'Brien, V.P. Gutshick, V. McKoy et J.P. McTague, Physical Review A8, 690 (1973)
- 18- D.F. Heller, R.A. Harris et W.M. Gelbart, J. Chem. Phys. 62, 1947 (1975)
- 19- D.R. Johnston, G.J. Oudemans et R.H. Cole, J. Chem. Phys. 33, 1310 (1960)
- 20- E.S. Burnett, Journal of Applied Mechanics A3, 136 (1936)
- 21- R.M. Hill et W.V. Smith, Physical Review 82, 451 (1951)
- 22- A.I. Baise, Chemical Physics Letters 9, 627 (1971)
- 23- P.T. Eubank, Aiche Journal 18, 455 (1972)
- 24- T.G. Copeland et R.H. Cole, Chem. Phys. Letts 21, 289 (1973)
- 25- M. Bloom, I. Oppenheim, M. Lipsicas, C.G. Wade et C.F. Yarnell J. Chem. Phys. 43, 1036 (1956)
- 26- A.D. Buckingham, Chem. in Britain 1, 54 (1965)
- 27- A.D. Buckingham, R.L. Dish et D.A. Dunmur, J. Am. Soc. 90, 3107 (1968)

- 28- J.M. St-Arnaud et T.K. Bose, J. Chem. Phys. 71, 4951 (1979)
- 29- N.J. Bridge et A.D. Buckingham, Proc. Roy. Soc. A295, 334
(1966)
- 30- L. Jansen, Physical Review 112, 434 (1958)